This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
B 3 958 807

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Geschlossen am 24. Dezember 1904.

905. No. 1.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 71.

ERSTES HEFT.

LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, *von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen.* Preis *für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang* 24 *M.*

Inhalt.

Seite

A. Christensen: Über Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloïde 1

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

49. R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen.

XVIII. Abhandlung: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabrombenzalazin 30

O. Luts: Über die Benzylnalimide von Giustiniani 34

E. Alber: Über 7-Amidochinaldin (7-Amino-2-Methylchinolin) . . . 39

A. Gutbier und W. Wagenknecht: Bemerkungen über die quantitative Bestimmung des Tellurs nach G. Frerichs . . . 54

Ferd. Henrich: Berichtigung 56

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. **Ernst von Meyer**, Dresden, Lessingstr. 6.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 179.

LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 71.

LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des einundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(24. Dezember 1904.)

Seite

A. Christensen: Über Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloïde 1

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

49. R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XVIII. Abhandlung: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabrombenzalazin 30

O. Lutz: Über die Benzylmalimide von Giustiniani . . 34

E. Alber: Über 7-Amidochinaldin (7-Amino-2-Methylchinolin) 39

A. Gutbier und W. Wagenknecht: Bemerkungen über die quantitative Bestimmung des Tellurs nach G. Frerichs 54

Ferd. Henrich: Berichtigung 56

Zweites und drittes Heft.

(30. Januar 1905.)

Fritz Reitzenstein und Otto Runge: Über den Einfluß der Stellung von Methyl- und Nitro-Gruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbcharakter der Triphenylmethanfarbstoffe 57

183990

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

50. E. Mohr: Beitrag zur Kenntnis der Lossenschen Umlagerung 133

R. Gnehm: Zur Kenntnis des Äthylbenzylanilins 150

A. Ladenburg und W. Herz: Über die Benzylimide der Äpfelsäure 152

Viertes Heft.

(11. Februar 1905.)

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXI. R. von Walther und R. Bamberg: Über einige Derivate des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins . 153

Julius Thomsen: Allgemeine Theorie der Verbrennungs- und Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe im gas- oder dampfförmigen Zustande, nebst Beurteilung der Resultate der von Daniel Lagerlöf mitgeteilten „Thermochemischen Studien“ 164

A. Gutbier und J. Lohmann: Versuche zur Darstellung des Nitroxylchlorides 182

L. Vanino und J. Gans: Über die Bologneser Leuchtsteine. I. Mitteilung 196

Fünftes Heft.

(2. März 1905.)

Julius Tröger und Waldemar Hille: Über arylsulfonierte Amide, Nitrile und Thioamide der Essigsäure . 201

Julius Tröger und Franz Volkmer: Über die Anlagerung von Hydroxylamin an arylsulfonierte Acetonitrile 236

W. Dessler, Berichtigung 248

Sechstes Heft.

(17. März 1905.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

91. Alexander Kasansky: Über das Verhalten von Bernsteinsäureäthylester zu Jodallyl in Gegenwart

Seite

von Zink. Synthese des γ-Diallylbutyrolaktons und seine Eigenschaften 249

92. Dimitrius Marko: Über Allylmethylisobutylcarbinol 258

B. Holmberg: Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren 264

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXII. A. Lottermoser: Über einige Adsorptionsverbindungen des colloïdalen Silbers und anderer anorganischer Colloïde mit organischen Colloïden . 296

Siebentes und achtes Heft.

(14. April 1905.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

51. E. Mohr: Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen 305

A. Gutbier und G. Hofmeier: Über colloïdale Metalle der Platinreihe I 358

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch und Wilh. Wolbring: Über die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen und Malonsäure . . 366

Emil Erlenmeyer jun.: Über die Bildung von Lävulinsäure und von Alkohol aus Zucker 382

Neuntes Heft.

(3. Mai 1905.)

C. Willgerodt und Franz Herzog: Über Pikryl-, o-o-Dinitrophenyl- und 2-Nitro-5-chlorphenyl-2,4,5-trimethylphenylhydrazin und Derivate derselben 385

C. Willgerodt und Willy Lindenberg: Über p-Xylylhydrazin, Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- und 2-Nitro-5-chlorphenyl-p-xylylhydrazin 398

C. Willgerodt und Hans Harter: Über p-Äthylphenylhydrazin, Pikryl- und o-p-Dinitrophenyl-p-äthylphenylhydrazin und Derivate derselben 409

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

93. D. Wagner, V. Ljwoff und Al. Boening: Über die Wirkung der Schwefelsäure auf einige Glycerine, die durch Oxydation der ungesättigten tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ mit einem Allylradikal erhalten werden 417

94. N. und Al. Saytzeff: Das Verhalten einiger Salze der aus Ölsäure durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat dargestellten Dioxystearinsäure beim Erhitzen auf hohe Temperaturen 422

95. Paul Michnowitsch: Über die β-Äthylphenyläthylenmilchsäure 427

J. Marek: Ein einfacher Gasdruckregulator 431

Zehntes Heft.

(28. Mai 1905.)

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Hans Th. Bucherer: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen. 3. Mitteilung 433

A. Gutbier und G. Hofmeier: Über colloïdale Metalle der Platinreihe II 452

H. Walbaum und O. Hüthig: Über das Gingergrasöl . . 459

Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.

Georg Lockemann und Otto Liesche: Über die Akroleïndarstellung nach dem Borsäureverfahren . 474

Elftes und zwölftes Heft.

(12. Juni 1905.)

B. Flürscheim: Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen. II. Mitteilung 497

C. Willgerodt: Über Abkömmlinge des p-Dichlor-, p-Dibrom- und v-m-Dibrom-Jodbenzols mit mehrwertigem Jod . . 540

Carl Thomae: Über einige Derivate des p-Amidotriphenylmethans 566

Über Dibromadditionsprodukte der Chinaalkaloïde;

von

A. Christensen.[1])

In einer früheren Abhandlung „Über Bromderivate von Chinaalkaloïden und über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen“[2]) habe ich eine Methode zur Darstellung der Dibromadditionsprodukte genannter Alkaloïde angegeben, indem ich nämlich aus diesen Verbindungen die in der Abhandlung behandelten Monobromsubstitutionsprodukte und wasserstoffärmeren Alkaloïde gewann. Koenigs und Comstock, welche früher auf eine andere Weise aus Chinin[3]) und Cinchonin[4]) zwei von diesen Bromadditionsprodukten dargestellt hatten, sagen von dem Cinchonindibromid[5]), daß es vielleicht aus zwei Isomeren bestehe.

In der hier vorliegenden Arbeit habe ich diese Frage einer eingehenden Untersuchung unterworfen, welche die Richtigkeit der von Koenigs und Comstock ausgesprochenen Vermutungen bestätigt und zugleich den Nachweis erbracht hat, daß Cinchonidindibromid sich ebenso verhält. Es wird übrigens aus dieser Abhandlung hervorgehen, daß die beiden isomeren Verbindungen, welche ich als α bezw. β bezeichne, nicht nur bei Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff dasselbe Produkt (Dehydrocinchonin oder -cinchonidin) bilden, sondern auch bei Abspaltung von 1 Molekül Bromwasserstoff ein und

---

[1]) Aus dem Dänischen ins Deutsche übertragen von E. A. Lennholm, mag. art.

[2]) Dies. Journ. [2] 68, 425.

[3]) Ber. 25, 1550 (1892). [4]) Ber. 17, 1995.

[5]) Ber. 20, 2516 (1887).

dasselbe Monobromsubstitutionsprodukt des ursprünglichen Alkaloïds bilden (siehe angeführte Abhandlung). Diese neue Beobachtung gibt also zu keiner Berichtigung meiner Angaben über diese durch Bromwasserstoffabspaltung gebildeten Verbindungen Anlaß.

In folgendem werde ich zunächst die beiden aus dem Cinchonidindibromid gewonnenen Isomeren besprechen, welche ich als α- bezw. β-Cinchonidindibromid bezeichnet habe.

Die Darstellung der beiden Verbindungen geschieht am besten durch Bildung der Bromhydrate. Wenn man — wie auf S. 428 meiner früheren Abhandlung — zu einer Auflösung des Alkaloïds in 80 prozent. Essigsäure und Bromwasserstoff nach und nach (2 Atome) Brom setzt, so wird die eine Verbindung (α) vollständig ausgefällt, während die andere zum größten Teile in der Mutterlauge bleibt. Die β-Verbindung bildet in der Kälte ein sehr schwer lösliches Nitrat, welches unter dem Mikroskop sich leicht in Form von rhombischen Tafeln zu erkennen gibt. Die α-Verbindung bildet ein weniger schwer lösliches Nitrat, welches erst nach längerem Stehenlassen ausgefällt wird; wenn die Lösung nur ganz wenig erwärmt ist, geschieht dies gar nicht. Man verfährt dann folgendermaßen: Die Mutterlauge wird von dem ausgeschiedenen Bromhydrat gut abgesogen, und das α-Bromhydrat wird aus kochendem Wasser umkristallisiert, bis es bei der Probe mit Salpetersäure sich als von der β-Verbindung vollständig befreit erweist. Die bei der Umkristallisation gewonnenen Filtrate werden mit dem ersten Filtrat (der β-Verbindung) vermischt, die Auflösung mit Ammoniak gefällt und das gebildete Alkaloïd nach Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit Salpetersäure gefällt. Unter dem Mikroskop gesehen, muß der Niderschlag aus rhombischen Blättern bestehen und darf keine langen prismatischen Nadeln der α-Verbindung enthalten. Wenn er solche aufweist, läßt er sich durch schwache Erwärmung mit Wasser leicht reinigen, wobei das α-Nitrat bald in Lösung geht.

Aus dem Bromhydrat bezw. dem Nitrat lassen sich die Alkaloïde am besten durch Ammoniak freimachen. Die Salze werden durch Erwärmung in einer reichlichen Menge Wasser aufgelöst, und die Lösung wird in einem dünnen Strahl, unter

fortwährendem Umrühren, in überschüssiges Ammoniakwasser gegossen, wobei die Mischung abgekühlt bleiben muß. Das Alkaloïd nimmt dann beim Stehenlassen bald kristallinische Form an und läßt sich leicht abfiltrieren und auswaschen.

Das Verhältnis, in welchem die Verbindungen sich bilden, scheint verschieden zu sein. Bei einer Darstellung erhielt ich aus 40 g Cinchonidin 24 g der α-Verbindung und 22 g der β-Verbindung, während ich bei einer anderen aus 110 g 65 g α- und 85 g β-Alkaloïd erhielt.

Verhalten zum Weingeist.

α-Cinchonidindibromid kristallisierte aus Weingeist in großen, dünnen, rhombischen Blättern aus, deren Ecken oft abgeschnitten waren (so daß die betreffenden Blätter sechsseitig waren). 100 ccm 90 prozent. Weingeist lösten 0,3036 g auf. Die Kristalle waren wasserfrei. Beim Kochen mit Weingeist bildete sich nur eine Spur von Bromwasserstoff.

β-Cinchonidindibromid zeigt ein von der α-Verbindung wesentlich verschiedenes Verhalten. Es kristallisiert in langen, wasserfreien Prismen aus. 100 ccm Weingeist lösten 0,914 g auf; gleichzeitig hatte sich aber eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff gebildet. Um diese zu bestimmen, wurde der Weingeist unter Zusatz von Wasser weggedampft und das Alkaloïd in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit kohlensaurem Natron ausgefällt. Im Filtrat wurden dann 0,0599 g Bromwasserstoff gefunden. Das in Lösung Gegangene enthält demnach zugleich Bromhydrat, wahrscheinlich von Monobromcinchonidin.

Um die Frage näher aufzuklären, löste ich unter Kochen eine größere Portion, 24 g, in 90 prozent. Weingeist auf. Es kristallisierten beim Abkühlen nur 13 g β-Cinchonidindibromid aus. Beim Einkochen der weingeistigen Mutterlauge nahm dieselbe eine grasgrüne Farbe an, welche sich durch Knochenkohle nicht beseitigen ließ. Nach dem Wegkochen des Weingeistes unter Zugabe von Wasser schied sich ein dunkler Teer aus. Das wäßrige Filtrat des teerigen Rückstandes lieferte mit kohlensaurem Natron einen reichlichen Niederschlag, welcher bei Auflösung in verdünnter Schwefelsäure, auf Zusatz von Salpetersäure kein schwer lösliches Nitrat gab und somit gar

kein Dibromid enthielt. Der Niederschlag wurde wiederholt aus Weingeist umkristallisiert und hatte danach das Aussehen und den Schmelzpunkt des Monobromcinchonidins. Die beim Kochen mit Weingeist gebildete Menge Bromwasserstoff wurde bestimmt und betrug 1,075 g.

Nach diesen Ergebnissen möchte ich annehmen, daß das Alkaloïd beim Kochen mit Weingeist in ähnlicher Weise wie das Kali auf andere Moleküle einwirkt; es wird Bromwasserstoff abgespalten und Monobromcinchonidin sowie ein Bromhydrat von diesem oder von dem ursprünglichen Alkaloïd gebildet. Allerdings müssen auch andere Veränderungen dabei vor sich gehen; denn es läßt sich noch nicht erkennen, woraus der teerige Niederschlag besteht. Desgleichen habe ich gefunden, daß die Menge Bromwasserstoff, welche durch langes 24 stündiges) Kochen sich bilden kann, viel größer ist als die Hälfte des Bromgehalts des β-Cinchonidindibromids. So erhielt ich bei einem Versuche 23 %, während die Hälfte 17,6 % von der verwendeten Menge Dibromid betragen würde. Dieses muß aber in einem anderen Vorgang als einer einfachen Abspaltung von Bromwasserstoff seinen Grund haben; denn Monobromcinchonidin gibt beim Kochen mit Weingeist keine Spur von Bromwasserstoff ab. Das beim Umkristallisieren aus Weingeist gewonnene Alkaloïd verhielt sich bei nochmaligem Kochen mit Weingeist in ganz gleicher Weise. Die Bildung der grünen Verbindung ist somit wirklich auf die Verbindung selbst, und nicht auf etwaige darin enthaltene Verunreinigungen, zurückzuführen.

Schmelzpunktbestimmungen.

Die Schmelzpunkte lassen sich nicht genau bestimmen, da bei ca. 200° beide Alkaloïde sich schwärzten. α schmolz danach bei ungefähr 225°, β bei ca. 210°.

Drehungsvermögen.

α-Cinchonidindibromid dreht das polarisierte Licht nicht. Durch Bildung von Tartrat gelang es mir nicht, dieses α-Dibromid in optisch wirksame Isomere zu spalten.

β-Cinchonidindibromid. 2,1504 g, in 100 ccm Mischung von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Weingeist (96 prozent.) auf-

gelöst, gaben bei $t = 17^0$, $l = 2$, eine Drehung von $\div 5{,}8^0$; $(\alpha)\, D = \div 135$.

Verhalten zum weingeistigen Kali.

α-Cinchonidindibromid. 1,5 g, welche mittels des Nitrats gereinigt, aus Weingeist umkristallisiert und von Bromwasserstoff ganz frei waren, wurden 8 Stunden lang mit 2 g Kalihydrat und 75 ccm absolutem Alkohol gekocht. Nachdem das gebildete Alkaloïd, Dehydrocinchonidin, hergestellt war[1]), wurde dasselbe in Eisessig aufgelöst und Bromwasserstoff und Brom zugesetzt, wodurch ein Niederschlag des schönen, unter dem Mikroskop leicht erkennbaren Dibromcinchonidinbromhydratperbromids, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, $2\,HBr.Br_2$, ausgefällt wurde. Aus diesem stellte ich das Alkaloïd Dibromcinchonidin, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, dar durch Reduktion mit schwefligsaurem Wasser, Fällung mit Ammoniak und Umkristallisation aus Weingeist; es bestand aus schönen Rosetten von Nadeln, welche bei 186° schmolzen.[2])

1,5 g β-Cinchonidindibromid — durch Nitrat gereinigt, aus Weingeist umkristallisiert und ganz bromwasserstoffrei — wurden ebenfalls 8 Stunden lang mit 2 g Kalihydrat und 75 ccm absolutem Alkohol gekocht. Aus dem gebildeten Alkaloïd, in Eisessig gelöst, erhielt ich bei Zusatz von Bromwasserstoff und Brom ganz dasselbe Dibromcinchonidinbromhydratperbromid, und aus diesem durch Reduktion mit Schwefligsäurewasser usw. wieder Dibromcinchonidin, welches bei 186° schmolz und das gleiche Aussehen hatte wie das aus der α-Verbindung gewonnene.

Aus einer größeren Portion α-Cinchonidindibromid, welches auf die nämliche Weise, wie oben, gereinigt war, wurde das Monobromcinchonidin dargestellt.[3]) Es kristallisierte aus starkem Weingeist in undeutlichen kleinen Kristallen, aus verdünntem Weingeist in deutlichen sechsseitigen Blättern aus. Es war wasserfrei und schmolz unter Braunwerden bei 219°.[4])

Für eine Auflösung von 2,089 g in 100 ccm Mischung von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Weingeist (96 prozent.), bei $l = 2$, $t = 17^0$, betrug die Drehung $\div 4{,}6^0$. $(\alpha)\, D$ ist dann $\div 110{,}3$.

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 205. [2]) Das. 69, 209.
[3]) Das. 69, 199. [4]) Das. 69, 202.

Die Löslichkeit in 96 prozent. Weingeist wurde bei 15° bestimmt, indem ein Überschuß des Alkaloïds mehrere Tage mit dem Lösungsmittel, unter häufig wiederholtem Schütteln, stehen gelassen wurde. In 100 g des Weingeistes waren dann 0,68 g gelöst.

Aus einer größeren Portion β-Cinchonidindibromid, welches auf dieselbe Weise gereinigt war, wurde gleichfalls Monobromcinchonidin dargestellt. Die Kristalle sowohl aus starkem als aus verdünntem Weingeist hatten dasselbe Aussehen wie die α-Verbindung. Der Schmelzpunkt war 119° unter Eintritt einer Braunfärbung.

Die Löslichkeit des aus dem β-Dibromid dargestellten Monobromcinchonidins wurde gegenüber 96 prozent. Weingeist bestimmt, indem die Flaschen mit den beiden Lösungen (aus α bezw. β) dicht nebeneinandergestellt, ab und zu gleichzeitig und gleichlange Zeit geschüttelt und überhaupt ganz gleich behandelt wurden. Wie oben erwähnt wurde, lösten 100 g des Weingeistes 0,68 g Monobromcinchonidin, aus der α-Verbindung dargestellt, auf; von dem aus dem β-Dibromid erhaltenen lösten sich 0,66 g in 100 g auf.

Für eine Lösung von 1,9868 g in 100 ccm Chloroform-Weingeistmischung — bei $l = 2$, $t = 17°$ — betrug die Drehung $\div 4{,}46°$. $(\alpha)\ D$ ist demnach $\div 112{,}2$.

Da α- und β-Cinchonidindibromid also alle beide nicht nur bei Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff, sondern auch bei Abspaltung von 1 Molekül das gleiche Produkt ergeben, so wird die Annahme nahe gelegt, daß die Isomerie darauf beruhe, daß die Bestandteile des einen, zuerst — bei der Bildung des Monobromcinchonidins — austretenden Bromwasserstoffmoleküls in beiden Verbindungen dieselben Plätze, aber umgekehrt, einnehmen, so daß in der einen das Wasserstoffatom den Platz einnimmt, welcher in der anderen dem Bromatom zukommt.

Die Verbindungen lassen sich demnach mit Äthylenbromid bezw. Äthylidenbromid vergleichen, welche beide bei Abspaltung von 1 Molekül Bromwasserstoff ein und dieselbe Verbindung, Vinylbromid, geben.

Verhalten gegenüber der Salpetersäure.

α-Cinchonidindibromidnitrat, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.2H_2O$).

Wenn zu einer Auflösung von α-Cinchonidindibromid in verdünnter Schwefelsäure Salpetersäure gesetzt wird, so scheidet sich vorläufig noch kein Niederschlag aus, es sei denn, daß die Lösung eine sehr konzentrierte ist. Erst nach längerem Stehenlassen beginnt eine Bildung sehr schöner Rosetten oder von Nadelbüscheln, welche bald nachher die ganze Flüssigkeit ausfüllen, und die unter dem Mikroskop als lange, prismatische Nadeln erscheinen.

In einer früheren Abhandlung „Über Perbromide von Chinaalkaloïden“ [1]) habe ich erwähnt, wie das Filtrat von Cinchonidindibromidnitrat, d. h. dem schwerlöslichen β-Nitrat, Nadelbüschel absetzte. Diese haben eben wesentlich aus diesem α-Nitrat bestanden, indem sie aber mit etwas β-Nitrat vermischt waren, hat sich nach Umkristallisation dieses schwerer lösliche Salz allein ausgeschieden; das α-Salz ist gelöst geblieben, und bin ich dadurch zu der unrichtigen Annahme gekommen, daß dieses letztere Salz die Form des ersteren angenommen habe.

Das Nitrat wurde analysiert, indem der Gehalt an Wasser, Salpetersäure und Brom bestimmt wurde.

Bei 100° verlor das Salz 6,33 %, nahm aber eine gelbe Farbe an, so daß wohl ein wenig Salpetersäure weggegangen ist. Beim Stehenlassen über Schwefelsäure verlor es 5,19 % Wasser.

Die Salpetersäure wurde nach Ulschs Methode [2]) bestimmt, indem das Nitrat in warmem Wasser aufgelöst, das Alkaloïd ausgefällt und das Filtrat auf ein geringes Volumen eingedampft wurde. Das eingedampfte Filtrat wurde in einem Kolben mit 4 g Ferrum reductum und einer reichlichen Menge Schwefelsäure behandelt. Nach Zusatz von Natron in großem Überschuß wurde das Ammoniak in eine Vorlage, enthaltend $^1/_{10}$-normale Säure, übergeleitet, und der Überschuß von letzterer mit Natriumthiosulfatlösung jodometrisch titriert.

Zur Bestimmung von HNO_3 wurden 0,992 g in Arbeit genommen. Beim Titrieren wurden verbraucht: 50 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure und 18,1 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung. Also sind 31,9 ccm $^1/_{10}$-norm. Säure mit dem übergegangenen Ammoniak gesättigt.

Dieses entspricht 0,20097 g HNO_3 = 20,24 %. Für wasserfreies Salz berechnen sich 21,33 %.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 313 (1901).

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **30**, 175 (1891).

0,2223 g in Arbeit genommen zur Bestimmung von Brom nach Carius' Methode. Gefunden: Bromsilber, entsprechend 0,060 g Brom = 27,0 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.2H_2O$:	Gefunden:
Salpetersäure (HNO_3)	20,45	20,24 %
Brom	26,0	27,0 „
Wasser	5,84	5,19 „.

Infolge der Analyse, welche bei Wiederholung das gleiche Resultat gab, hat das Salz nicht allein Wasser, sondern auch ein wenig Salpetersäure verloren. Beim Stehenlassen im Licht nimmt es eine gelbe Farbe an, und es gehen in nicht unerheblicher Menge niedrigere Stickstoffoxyde weg.

β-Cinchonidindibromidnitrat, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$).

Wenn zu einer kalten Auflösung von β-Cinchonidindibromid in verdünnter Schwefelsäure Salpetersäure gesetzt wird, so scheidet sich alsbald ein schweres, weißes Nitrat aus, welches unter dem Mikroskop in rhombischen Tafeln erscheint; wenn aber dieses Salz wiederum aus kochendem Wasser umkristallisiert wird, so scheidet es sich in einer anderen Kristallform aus, nämlich in kurzen Prismen. Wenn ich dann aus diesem Salze das Alkaloïd darstellte, dasselbe in verdünnter Schwefelsäure löste und die Lösung in der Kälte mit Salpetersäure fällte, so kamen wieder nur die rhombischen Platten allein zum Vorschein, und diese gingen bei Umkristallisation aus ein wenig kochendem Wasser in die prismatische Form über.

Beim Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure verloren die rhombischen Tafeln 3,77 %. Beim Trocknen auf dieselbe Weise erlitten die prismatischen Kristalle einen Verlust von 3,84 %. Dieselben scheinen demnach die gleiche Menge Kristallwasser zu enthalten. Der gefundene Gewichtsverlust stimmt jedoch nicht zu 1 Molekül Wasser, welches einen Verlust von 3,03 % ergeben haben würde. Da das Salz sehr leicht ein wenig Salpetersäure abgibt und gelb wird, ist es wohl wahrscheinlich, daß dieses auch beim Stehen über Schwefelsäure stattgefunden haben kann.

Die rhombischen Kristalle wurden analysiert:

I. 1,002 g lufttrockner Substanz lieferten nach Ulschs Methode Ammoniak entsprechend 50,0 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure — 18,92 = 0,1958 g HNO_3 = 19,55 %.

II. 1,0255 g lufttrockener Substanz lieferten Ammoniak, entsprechend 50 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 — 18,24 = 0,2001 g HNO_3 = 19,53 %.

0,2296 g wurden nach Carius' Methode behandelt. Gefunden, Bromsilber entsprechend, 0,0637 g Br = 27,74 %.

	Berechnet für $C_{10}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Salpetersäure	21,07	19,55	19,53 %
Brom	26,75	—	27,74 „
Wasser	3,01	—	3,77 „ .

Bei der Analyse der prismatischen Kristalle wurden in 1,0104 g Substanz (lufttrockener) Salpetersäure entsprechend 50—17,78 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 0,203 g HNO_3 = 20,09 % gefunden. Die Bestimmung wurde wie oben nach Ulschs Methode ausgeführt. Beide Nitrate waren aus den reinen, analysierten Bromhydraten gebildet.

Beim Kochen des β-Nitrats (der rhombischen Tafeln) mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat spaltete sich Bromwasserstoff ab. Dieses war in weit geringerem Maße mit der α-Verbindung der Fall.

1,013 g der β-Verbindung wurden in 100 ccm Wasser, 10 ccm 30 proz. HNO_3 und 40 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ aufgelöst. Bei einstündigem Kochen wurde Bromsilber entsprechend 0,073 g Brom gebildet. Circa ein Viertel des vorhandenen Broms wurde also abgespalten.

Als ich 1,013 g der α-Verbindung eine Stunde lang mit der gleichen Menge Salpetersäure und Silbernitrat wie früher kochte, spaltete sich nur 0,0871 g Br ab. Es hat sich also hier nur halb so viel Bromwasserstoff wie bei der β-Verbindung abgespalten.

Das Filtrat des von der β-Verbindung gebildeten Bromsilbers, welches in der Wärme abfiltriert wurde, setzte beim Stehenlassen rhombische Tafeln, aus dem unverändert gebliebenen Nitrat bestehend, ab. Und als dieses in Wasser wieder aufgelöst wurde, lieferte es beim Kochen mit Salpetersäure und Silbernitrat nochmals einen Niederschlag.

Eine Portion des β-Nitrats, welche mehr als 1 Jahr hindurch gestanden hatte, zeigte ganz das gleiche Verhalten. Nach 2stündigem Kochen von 1 g mit 40 ccm $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat in der gleichen Menge Wasser und Salpetersäure wie beim obigen Versuch schied sich Bromsilber aus entsprechend 0,115 g Brom,

und das Filtrat schied bei weiterem Kochen von neuem Bromsilber aus. Aus einer Portion des Alkaloïds selbst, welche über ein halbes Jahr gelegen hatte, wurde das Nitrat dargestellt; dieses verhielt sich ganz ebenso. Galimards Angabe[1]), daß Cinchonidindibromid beim Liegenlassen eine Umwandlung erleide und bei der erwähnten Behandlung das Vermögen, Bromsilber zu bilden, einbüße, kann ich demnach nicht bestätigen, sondern möchte vielmehr annehmen, daß hier ein Irrtum vorliegt, welcher darauf beruhen dürfte, daß das frisch zubereitete Alkaloïd, mit welchem Galimard gearbeitet hat, zufälligerweise die β-, das ältere Präparat hingegen die α-Verbindung gewesen ist.[2])

Verhalten dem Bromwasserstoff gegenüber.

α-Cinchonidindibromidbromhydrat, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.2H_2O$).

Das Salz bildete ein kristallinisches, schwach gelbliches Pulver. Unter dem Mikroskop erschien es in ziemlich langen, gerade abgeschnittenen oder stumpf zugespitzten Prismen.

Das umkristallisierte, an der Luft getrocknete Salz, welches dadurch dargestellt war, daß das Alkaloïd in der Wärme in überschüssigem Bromwasserstoff aufgelöst wurde, wurde analysiert:

1,5850 g verloren beim Stehenlassen (über einen Monat) unter der Schwefelsäureglocke bis zum konstanten Gewicht 0,0866 g = 5,46 % Wasser.

Das getrocknete Salz wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung durch kohlensaures Natron gefällt und im Filtrat der Bromwasserstoff bestimmt. Das ausgefällte Bromsilber entsprach 0,3884 g Br = 24,51 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.2H_2O$:	Gefunden:
Wasser	5,52	5,46 %
Brom (als HBr)	24,54	24,50 „ .

β-Cinchonidindibromidbromhydrat, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.3H_2O$).

Die Verbindung hatte eine rein weiße Farbe und erschien unter dem Mikroskop in langen, sehr spitzen Nadeln.

---

[1]) Bull. Soc. chim. XXV, [3] 84 (1901).

[2]) Siehe: Dies. Journ. [2] 69, 197.

1,522 g verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0,115 g Wasser = 7,55 %.

Nach dem Trocknen wurde die abgewogene Stoffmenge auf die für die α-Verbindung angegebene Weise behandelt. Das gebildete Bromsilber entsprach 0,3685 g Brom = 24,21 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.3H_2O$:	Gefunden:
Wasser	8,06	7,55 %
Brom (als HBr)	23,88	24,21 „.

Das Salz war etwas verwittert, was dazu stimmt, daß der Wassergehalt zu niedrig, der Bromwasserstoffgehalt ein wenig zu hoch ist. Für das wasserfreie Salz beträgt die berechnete Menge Brom (als Bromwasserstoff) 25,97 %, die gefundene: 26,18 %.

Verhalten dem Bromwasserstoff und dem Brom gegenüber.

α-Cinchonidindibromidbromhydratperbromid, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$).

Diese Verbindung — die ich schon früher[2]) beschrieben habe — bildet schöne, gelbe, quadratische Blätter. Wenn dieselbe, wie hier, aus dem Alkaloïd selbst, α-Cinchonidindibromid, rein dargestellt werden soll, wird letzteres am besten in 80 prozent. Essigsäure aufgelöst und die Lösung dann nach und nach, schwach erwärmt, in überschüssigen Bromwasserstoff und Brom in 80 prozent. Essigsäure gegossen. Hierdurch vermeidet man am besten eine Beimischung des Bromhydrats des Alkaloïds.

0,5893 g wurden zur Bestimmung von freierem Brom in Alkohol genommen.[3]) Verbraucht: 15,0 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. Lösung = 20,36 % Br.

0,6327 g wurden zur Bestimmung von freierem Brom + Bromwasserstoff genommen. Nach Reduktion mit Schwefligsäurewasser wurde das Alkaloïd durch kohlensaures Natron weggeschafft, und im Filtrat wurde der Bromwasserstoff durch Salpetersäure und Silbernitrat ausgefällt. Gefunden: Bromsilber entsprechend 0,2593 g Br = 40,98 %.

Die gesamte Brommenge wurde nach Carius'[3]) Methode in 0,2390 g bestimmt. Gefunden: Bromsilber entsprechend 0,1479 g Br = 61,8 %.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 334 (1901).

[2]) Das. **63**, 306 (1901).

[3]) Zeitschr. anal. Chem. **1**, 240.

	Ber. für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$:	Gefunden:
Freieres Brom	20,62	20,36 %
Br + HBr	41,24	40,98 „
Gesamter Bromgehalt	61,86	61,80 „ .

Ein höheres Perbromid konnte nicht gebildet werden. Selbst bei Zusatz von mehr als doppelt so viel Brom (es wurden bis 6 Atome zugesetzt) kam immer dieselbe Verbindung mit 2 Bromatomen hervor (vgl. die β-Cinchonidindibromidverbindung).

Eben dasselbe Perbromid wurde auch in nicht geringer Menge gebildet, wenn ich das in 80 prozent. Essigsäure aufgelöste Alkaloïd mit Brom vermischt in Essigsäure gleicher Stärke stehen ließ. Es scheint daraus hervorzugehen, daß auch nicht ein Perbromid mit weniger als 2 Molekülen Bromwasserstoff sich aus diesem Alkaloïd bilden läßt. — Beim Stehenlassen im Exsikkator 1 Monat lang verloren die Kristalle nicht an Gewicht.

Als das Alkaloïd durch Reduktion mit Schwefligsäurewasser und Fällung mit Ammoniak aus der Verbindung dargestellt wurde, zeigte es alle Reaktionen des α-Cinchonidindibromids und lieferte namentlich mit Salpetersäure die langen Nadeln des Nitrats.

β-Cinchonidindibromidbromhydratperbromid, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_4.H_2O$ [?]).

Als ich β-Cinchonidindibromid in Bromwasserstoff und 80 prozent. Essigsäure auflöste und danach zu der etwas erwärmten Flüssigkeit einen reichlichen Überschuß (6 Atome) Brom setzte, bildete sich eine amorphe teerige Ausscheidung. Einige Zeit nachher begann aber eine deutliche Kristallbildung. Nach Verlauf von ein paar Tagen schlämmte ich die Kristalle von dem inzwischen fest gewordenen Niederschlage ab. Letzterer wurde dann mit der Flüssigkeit erwärmt, bis er in Lösung gegangen war, wonach die Lösung mit den Kristallen zusammengegossen wurde, und alsbald schied sich das Ganze als rotbraune prismatische Säulen aus. Diese wurden zuerst mit Eisessig und dann mit Äther ausgewaschen. Durch diesen letzteren wurde gar nichts aufgelöst; jedenfalls blieb er farblos.

Freieres Brom: 0,4152 g wurden in jodkaliumhaltigem Weingeist aufgelöst. Verbraucht: 17,2 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,1376 g Br = 33,14 %.

Freieres Brom + Bromwasserstoff: 0,3859 g wurden auf die für das Perbromid angegebene Weise behandelt. Der Bromsilbergehalt entsprach 0,1953 g Br = 50,61 %.

Da die Verbindung ein wenig bromwasserstoffsaures Salz zu enthalten scheint, stellte ich eine neue Portion dadurch dar, daß ich das in 60° warmem Eisessig aufgelöste Alkaloïd in ein wenig mehr als die berechnete Menge Bromwasserstoff und einen großen Überschuß von Brom in 80 prozent. Essigsäure goß. Bei langsamer Abkühlung nahm die Verbindung bald eine schöne kristallinische Form an.

Freieres Brom.

I. 0,5504 g in Arbeit genommen. Verbraucht 23,0 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 33,43 %.

II. 0,343 g in Arbeit genommen. Verbraucht 14,4 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 33,59 %.

Freieres Brom + Bromwasserstoff.

Aus 0,5116 g erhielt ich Bromsilber, entsprechend 0,2571 g Br = 50,25 %.

Gesamter Bromgehalt (nach Carius' Methode).

I. 0,2168 g in Arbeit genommen. Gefunden: Bromsilber entsprechend 0,1449 g Brom = 66,9 %.

II. 0,2366 g in Arbeit genommen. Gefunden: Bromsilber entsprechend 0,1581 g Brom = 66,82 %.

Wasser.

Beim Stehenlassen über Schwefelsäure verlor 1 g 2,1 %. Berechnet für 1 H_2O: 1,92 %.

	Berechnet für $C_{10}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_4.H_2O$:
Freieres Brom	33,54 %
Freieres Brom + HBr	50,31 „
Gesamter Bromgehalt	67,08 „.

	Gefunden: I. Portion	II. Portion	
Freieres Brom	33,14	I. 33,43	II. 33,59 %
Freieres Brom + HBr	50,61	—	50,25 „
Gesamter Bromgehalt	—	66,9	66,82 „.

Als das Alkaloïd durch Reduktion mit Schwefligsäurewasser und Fällung mit Ammoniak dargestellt wurde, bildete es mit Salpetersäure die rhombischen Blätter des Nitrats des

β-Cinchonidindibromids, sowie auch sein Aussehen dem β-Alkaloïd selbst entsprach.

Als ich pro Molekül von β-Cinchonidindibromid, in Eisessig aufgelöst, unter schwacher Erwärmung 2 Moleküle Bromwasserstoff und dann 2 Atome Brom zugab, wurde ein amorphes Perbromid ausgefällt, welches jedoch beim Stehenlassen nach und nach kristallinisch wurde und schöne große, gelbe Kristallgruppen bildete. Unter dem Mikroskop erschienen diese als beinahe quadratische Blätter.

Wenn das in Eisessig aufgelöste Alkaloïd in Bromwasserstoff und Brom, beide in geringem Überschuß und in schwach erwärmtem Eisessig aufgelöst, gegossen war, wurde das Ganze bald kristallinisch, als ich einige Kristalle der Verbindung zufügte.

Es stellte sich indes heraus, daß die Kristalle eine von der des gewöhnlichen: Alkaloïds $2HBr.Br_2$ ganz verschiedene Zusammensetzung hatten, weshalb ich annehmen möchte, daß hier eine Mischung von Bromhydrat mit einem oder dem anderen dieser beiden Perbromide vorliegt.

Wiederholte Versuche ergaben ähnliche, wenngleich etwas variierende Resultate. Wenn ich eine größere Brommenge nahm, wurde das oben beschriebene Perbromid mit 4 Bromatomen gebildet.

In einer Portion, 0,4682 g, wurde freieres Brom bestimmt. Hierzu verbraucht 8,1 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung = 13,84 % Br.

In 0,5789 g wurde gefunden freieres Brom + Bromwasserstoff, entsprechend 0,1991 g Br = 34,75 %.

In einer anderen Portion wurde in 0,3965 g gefunden: freieres Brom entsprechend 6,6 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung = 13,31 % Br.

Verhalten der Schwefelsäure gegenüber.

Beide Alkaloïde bilden mit einem Äquivalent Schwefelsäure schwerlösliche Sulfate, welche in verdünnter Schwefelsäure sich leicht auflösen, unter Bildung leicht löslicher saurer Salze (Disulfate); wenn aber nun zu einer solchen Lösung starke Schwefelsäure getröpfelt wird, so kommt für die β-Verbindung ein starker kristallinischer Niederschlag eines Tetrasulfats zum Vorschein, was mit der α-Verbindung, deren Tetrasulfat nicht schwer löslich ist, nicht der Fall ist. Wenn die Alkaloïde mit konzentrierter Schwefelsäure ausgerührt und die

Mischung einen Tag lang stehen gelassen wird, bilden sich Sulfonsäuren, welche in Wasser unlöslich, in Natronlauge aber leicht löslich sind. Dieselben bilden mit Basen (z. B. mit Baryt) Salze, bewahren aber dabei noch ihren Charakter als Alkaloïde und bilden mit Säuren gut kristallisierende Salze. Nitrat, Tetrasulfat und Bromhydrat der α-Verbindung sind schwer löslich, die der β-Sulfonsäure leicht löslich.

α-Cinchonidindibromidsulfat, $(2[C_{19}H_{22}Br_2N_2O].H_2SO_4.3H_2O)$.

Dieses Salz stellte ich durch Auflösung des Alkaloïds, unter Kochen, in einer reichlichen Menge Wasser und der berechneten Menge normaler Schwefelsäure dar. Nach Filtration im Warmwassertrichter kristallisierte das Salz in Form langer Nadeln oder Prismen aus. Nachdem die Flüssigkeit gut abgesogen und die Kristalle ausgewaschen waren, wurden dieselben an der Luft getrocknet und zeigten dann ein ähnliches Aussehen wie Chininsulfat.

Bei 110° verlor das Salz 4,71 % an Gewicht. Es blieb noch bei dieser Temperatur ganz weiß. Das trockene Salz wurde in Wasser aufgelöst, das Alkaloïd mit Ammoniak ausgefällt und im Filtrat die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt.

1,0353 g gaben 0,0493 g Wasser ab = 4,71 %.
1,0353 g gaben 0,2274 g $BaSO_4$ = 0,0956 g H_2SO_4 = 9,24 %.

Das Salz, welches verwittert war, hat in diesem lufttrockenem Zustande 3 Wassermoleküle enthalten.

Berechnet für $(C_{19}H_{22}Br_2N_2O)_2H_2SO_4.3H_2O$:	
Wasser	5,09 %
Schwefelsäure (H_2SO_4)	9,24 „.
Gefunden:	
Wasser	4,71 %
Schwefelsäure (H_2SO_4)	9,23 „.

Das Salz ist in kaltem Wasser äußerst schwer löslich. Dagegen löst es sich in mit verdünnter Schwefelsäure versetztem Wasser sehr leicht auf, wobei ein saures Salz, ein Disulfat, sich bildet.

β-Cinchonidindibromidsulfat, $(C_{19}H_{22}Br_2N_2O)_2H_2SO_4.7H_2O$ (?).

Das Salz wird in gleicher Weise wie die α-Verbindung dargestellt. Es kristallisiert in verzweigten, abgestutzten Nadeln aus. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, jedoch nicht so schwer wie die α-Verbindung. Einen wesentlichen Unterschied von letzterer zeigt es beim Erhitzen auf 100°—105°. Es nimmt dann eine braune Farbe an und erhält nun eine erheblich geringere Menge Schwefelsäure als vor dem Trocknen. Als ich nämlich das so getrocknete Salz in Wasser auflöste, das Alkaloïd mit kohlensaurem Natron ausfällte und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmte, war von der ursprünglichen Menge nur ein geringer Teil vorhanden; die Hauptmenge hatte sich mit dem Alkaloïd umgesetzt und, wie es schien, damit die weiter unten erwähnte Sulfonsäure gebildet. Die Auflösung des Alkaloïds in Salzsäure gab mit Chlorbaryum keinen Niederschlag; aber beim Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron lieferte das Produkt damit einen starken Niederschlag

Über Schwefelsäure im Vakuum gaben 1,0893 g 0,0835 g Wasser ab = 8,58 %.

Die gleiche Stoffmenge lieferte 0,2286 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0940 g H_2SO_4 = 8,63 %.

Ein Salz von der Formel $(C_{19}H_{22}Br_2N_2O)_2H_2SO_4.7H_2O$ enthält 11,13 % H_2SO_4. Es ist demnach wohl anzunehmen, daß das Salz über Schwefelsäure nicht die gesamte Wassermenge, sondern nur die 5 Mol. abgegeben hat, was einen Gewichtsverlust von ungefähr 8 % ergeben würde.

Berechnet für $(C_{19}H_{22}Br_2N_2O)_2.H_2SO_4.7H_2O$:

Wasser ($5H_2O$ = 8,21 %)	11,13 %
Schwefelsäure (H_2SO_4)	8,65 „.
	Gefunden:
Wasser ($5H_2O$ = 8,21 %)	8,58 %
Schwefelsäure (H_2SO_4)	8,63 „.

β-Cinchonidindibromidtetrasulfat, $(C_{19}H_{22}Br_2N_2O).2H_2SO_4$.

β-Cinchonidindibromid, welches in einem geringen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure leicht löslich ist, bildet, wenn zu einer solchen Lösung eine größere Menge Schwefelsäure gesetzt wird, ein schwer lösliches Sulfat, welches in Form

dünner, farbloser, sechsseitiger rhombischer Blätter kristallisiert. Nach starkem Absaugen, und nachdem die Kristalle durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet waren, wurden dieselben analysiert.

Sie gaben bei 105° kein Wasser ab.

1,0917 g lieferten 0,7930 g $BaSO_4$, entsprechend 0,3330 g H_2SO_4 = 30,50 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2H_2SO_4$:
H_2SO_4	30,17 %.

Zu dem Filtrat des ausgefällten Baryumsulfats wurde verdünnte Salpetersäure gesetzt; nach Stehenlassen kristallisierte ein unter dem Mikroskop leicht erkennbares β-Cinchonidindibromidnitrat aus.

α-Cinchonidindibromid lieferte dagegen mit einem reichlichen Schwefelsäureüberschuß keinen kristallinischen Niederschlag von einem Tetrasulfat.

α-Cinchonidindibromidsulfonsäure.

Wenn α-Cinchonidindibromid mit seinem vierfachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure angerührt wird, löst es sich zu einer bräunlichen, dickflüssigen Flüssigkeit auf. Diese ließ ich 24 Stunden lang in verschlossener Flasche stehen und goß sie dann in eine größere Menge Wasser aus. Hierbei erstarrte das Ganze zu einer breiigen Masse; nach einiger Zeit zog sich aber der Niederschlag zusammen und bestand dann aus großen, langen, rechtwinkligen Tafeln, während das zuerst Ausgeschiedene wohl kristallisiert war, aber aus ganz kleinen Nadeln bestand.

Nachdem die Füssigkeit von dem Niederschlag abgesogen war, erfuhr letzterer beim Anrühren mit Wasser eine bemerkenswerte Veränderung; er nahm nämlich Wasser auf, so daß das Ganze zu einer festen kristallinischen Masse erstarrte, welche ausschließlich aus sehr langen, dünnen Nadeln bestand, die wie in einander verwickelte Fäden aussahen. Beim Stehenlassen des Alkaloïds mit der konzentrierten Schwefelsäure war nur eine Spur von Bromwasserstoff gebildet.

Das gebildete Sulfat löste sich in einem geringen Überschuß von Natron auf. Aus dieser Auflösung schied sich bei Überschuß von Bromwasserstoff oder Salpeter-

säure ein schwer lösliches Salz aus. Durch Kochen mit weingeistigem Kali wurde Bromwasserstoff abgespalten; aber selbst nach mehrstündigem Kochen wurde nur eine Spur von Schwefelsäure gebildet. Auch nicht durch Kochen mit einer wäßrigen Kalilösung fand eine Schwefelsäurebildung statt, was dagegen durch Kochen des in der gerade notwendigen Menge Ammoniakwasser aufgelösten Nitrats in reichlichem Maße geschah. Die Verbindung ist nämlich auch in Ammoniakwasser und in kohlensauren Alkalien leicht löslich. Beim Kochen mit wäßrigem Ammoniak schied sich anfangs ein Teil des unverändert schwer löslichen Nitrats aus. Nichtsdestoweniger bildeten sich doch aus 0,97 g 0,238 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1001 g Schwefelsäure (H_2SO_4). Diese Menge beträgt über zwei Drittel der für die abgewogene Stoffmenge berechneten. Während des Kochens wurde Bromwasserstoff in reichlicher Menge abgespalten, und die Auflösung nahm eine intensiv rote Farbe an. Da die Verbindung, wie dies unten (S. 20) erwähnt werden wird, bei der Behandlung mit Bromwasserstoff sehr leicht hydrolysiert wird, unter Wiederbildung des ursprünglichen Alkaloïds, α-Cinchonidindibromid, so möchte ich annehmen, daß hier eine Sulfonsäure vorliegt. Sulfonsäuren des Cinchonidins und der übrigen Chinaalkaloïde wurden von Hesse dargestellt.[1])

α-Cinchonidindibromidsulfonsäurenitrat, ($C_{19}H_{21}Br_2[HSO_3].N_2O.HNO_3.H_2O$).

Das oben erwähnte schwer lösliche Sulfat wurde in Natron aufgelöst, mit Salpetersäure gefällt, in Natron wieder aufgelöst, von neuem mit Salpetersäure gefällt, und diese Behandlung wurde wiederholt, bis das Präparat schwefelsäurefrei war.

0,9725 g verloren bei 110° 0,0408 g = 4,09 % Wasser (?).

0,2946 g wurden nach Carius' Methode behandelt, und in der Auflösung des Reaktionsproduktes wurde, nach Filtrieren von dem 0,0784 g Brom entsprechenden Bromsilber, die Schwefelsäure bestimmt, indem zuerst Überschuß von Silber mit Salzsäure ausgefällt, dann die Salpetersäure durch Eindampfen entfernt wurde, usw.

Das gebildete $BaSO_4$ wog 0,1136 g = 0,0477 g H_2SO_4.

[1]) Ann. Chem. 267, 142.

Berechnet für $C_{19}H_{21}Br_2(HSO_3)N_2O.HNO_3.H_2O$:	
Wasser	2,93 %
Schwefelsäure (H_2SO_4)	15,93 „
Brom	26,02 „.
Gefunden:	
Wasser	4,09 %
Schwefelsäure (H_2SO_4)	16,18 „
Brom	26,61 „.

α-Cinchonidindibromidsulfonsäurebromhydrat, ($C_{19}H_{21}Br_2[HSO_3]N_2O.HBr.2H_2O$?).

Diese Verbindung wurde gebildet durch Auflösung des Sulfats in Natron und Ausfällung mit Bromwasserstoff. Das Bromhydrat schied sich dann anscheinend in Kristallen des oktaëdrischen Systems aus. Als ich indes dieses Bromhydrat mit Wasser — in dem es nur teilweise löslich war — kochte, kristallisierte es in langen, anscheinend quadratischen Prismen oder Platten aus; als aber dieses umkristallisierte Salz wieder in Natron gelöst und aufs neue mit Bromwasserstoff ausgefällt wurde, bildete es wieder Oktaëder.

Das aus der Natronlösung gefällte Bromhydrat war fast ganz frei von Natron. 1 g hinterließ beim Glühen nur 2,8 mg Rückstand.

Zwecks Bestimmung von Bromwasserstoff wurden 1,036 g abgewogen. Der größte Teil des Alkaloïds (der Sulfonsäure) wurde durch Fällung mit Salpetersäure entfernt. Im Filtrat wurde HBr durch Fällung mit $AgNO_3$ bestimmt.

Das gebildete Bromsilber entsprach 0,1246 g Brom = 12,57 %.

Der gesamte Bromgehalt und der Schwefelsäuregehalt wurden in 0,2462 g Substanz nach Carius' Methode bestimmt, wie auf S. 18 beschrieben.

Das gebildete Bromsilber entsprach 0,0888 g Br = 36,07 %.

Das gebildete Baryumsulfat entsprach 0,0390 g H_2SO_4 = 15,8 %.

1,0097 g verloren bei 105° 0,0449 g = 4,45 % Wasser.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}Br_2(HSO_3)N_2O.HBr.1\frac{1}{2}H_2O.$	$+2H_2O$:
Brom (als Bromwasserstoff)	12,46	12,29 %
Gesamter Bromgehalt	37,38	36,87 „
Schwefelsäure (H_2SO_4)	15,26	15,05 „
Wasser	4,21	5,53 „.
	Gefunden:	
Brom (als Bromwasserstoff)	12,03 %	
Gesamter Bromgehalt	36,1 „	
Schwefelsäure (H_2SO_4)	15,8 „	
Wasser	4,45 „.	

Als ich α-Cinchonidindibromidsulfonsäurebromhydrat mit 80 prozent. Essigsäure, Bromwasserstoff und Brom erwärmte, ging alles in Lösung, und beim Abkühlen kristallisierte das früher (S. 11) erwähnte Perbromid von Cinchonidindibromid, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$, in quadratischen Platten aus. Dieses konnte festgestellt werden teils durch die Analyse der Kristalle, welche nur eine Spur von Schwefelsäure (HSO_3) enthielten und deren Zusammensetzung der Formel des Perbromids entsprach (0,494 g verbrauchten nach Zugabe von weingeistigem Jodkalium 12,4 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung, um entfärbt zu werden: Berechnet 12,7 ccm), — teils auch dadurch, daß das Filtrat eine reichliche Menge Schwefelsäure enthielt. Es ergibt sich also, daß durch diese Behandlung mit Bromwasserstoff und Brom das Alkaloïd sogar sehr leicht wiedergebildet wird.

Koenigs und Comstock[1]) bemerken für die entsprechende Cinchoninverbindung, daß dieselbe beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in zugeschmolzenem Rohr gespalten wird, so daß Cinchonindibromid und Schwefelsäure wiedergebildet werden, und hieraus ziehen sie nun den Schluß, daß die Verbindung eine Ätherschwefelsäure sein müsse; da aber die entsprechende hier beschriebene Cinchonidinverbindung weder durch Behandlung mit wäßrigem noch mit weingeistigem Kali beeinflußt wird, so muß ich sie für eine Sulfonsäure ansehen. —

Mit Rücksicht auf ihre Eigenschaft als Säure habe ich ein Barytsalz dargestellt, welches in schönen Nadeln kristallisierte und in Wasser ziemlich schwer löslich, in Weingeist leichter löslich war.

β-Cinchonidindibromidsulfonsäure.

Diese Verbindung stellte ich ebenfalls durch 24 stündiges Stehenlassen des Alkaloïds mit konzentrierter Schwefelsäure dar. Dieselbe ist in Wasser unlöslich oder schwer löslich, aber in freien und kohlensauren Alkalien und in Ammoniakwasser leicht löslich; sie unterscheidet sich aber dadurch von der α-Verbindung, daß sie kein schwer lösliches Nitrat noch Bromhydrat bildet.

[1]) Ber. 19, 2855.

Bemerkenswert ist, daß eine solche Verbindung in reichlicher Menge gebildet wird, wenn β-Cinchonidindibromidsulfat eine Zeitlang einer Temperatur von etwas mehr als 100° ausgesetzt wird.

Cinchonindibromid.

W. Koenigs und Comstock[1]) geben an, daß Cinchonindibromid, welches sie durch Bromieren von Cinchonin in einer Mischung von Chloroform und Weingeist darstellten, aus 2 Isomeren bestehe. Die eine dieser Verbindungen, deren Bromhydrat das schwerer lösliche war, und welche sie α-Cinchonindibromid nennen, kristallisierte aus Chloroform (drei Teilen) und Weingeist (1 Teil) mit 1 Wassermolekül aus, während die zweite Verbindung, β-Cinchonindibromid, deren Bromhydrat leichter löslich war, wasserfrei kristallisierte. Im übrigen scheinen beide Verbindungen sich gegenüber Säuren und Alkalien gleich zu verhalten. Namentlich geben beide bei lange dauerndem Kochen mit weingeistigem Kali das gleiche Dehydrocinchonin, welches bei 202°—203° schmilzt. Da Koenigs und Comstock die Frage nicht später zur näheren Untersuchung wiederaufgenommen haben[2]), habe ich die beiden Verbindungen und verschiedene von ihren Salzen dargestellt, und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche Koenigs und Comstocks Annahme bestätigen.

Die Darstellung habe ich, wie in meiner vorigen, oben zitierten Abhandlung (über Bromhydrate der Chinaalkaloïde) beschrieben, durch Bromieren in 80 prozent. Essigsäure vorgenommen. Das auskristallisierte Bromhydrat der α-Verbindung bestand aus langen prismatischen Nadeln. Das entsprechende Alkaloïd kristallisierte aus Wasser in Form von Rosetten, bestehend aus kleinen Blättern (oft deutlich sechsseitig). Das Nitrat bildete linsenförmige Kristalle, dem Natriumantimonat sehr ähnlich sehend.

Das Filtrat vom α-Bromhydrat wurde mit Ammoniak gefällt. Das Alkaloïd wurde in Bromwasserstoff aufgelöst und das Bromhydrat durch Umkristallisieren gereinigt. Dasselbe

[1]) Ber. 20, 2516.

[2]) Siehe jedoch S. 25.

bildet kleine klare Kristalle, dem Anscheine nach Oktaëder. Das Alkaloïd selbst wurde aus wäßriger Flüssigkeit amorph in kleinen runden Körnern ausgeschieden, von welchen jedenfalls nur einzelne eine undeutliche Kristallisation erkennen ließen. Das Nitrat erschien in langen, schmalen, an den Enden gespaltenen Tafeln. Bei einem Präparat erhielt ich aus 100 g Cinchonin 90 g der α-Verbindung, 65 g der β-Verbindung, bei einem anderen, aus der gleichen Menge Cinchonin, 80 g der α-Verbindung und 50 g der β-Verbindung. Diese Zahlen sind nach der Menge des gebildeten Bromhydrats, bevor dasselbe umkristallisiert wurde, berechnet. Ich gebe dieselben daher mit allem Vorbehalt an; jedenfalls scheinen sie aber zu zeigen, daß die Verbindungen nicht in gleichen Mengen gebildet werden. — Die Schmelzpunkte derselben konnten nicht genau bestimmt werden, da beide Verbindungen gleichwie die Cinchonidindibromide vor dem Schmelzen sich schwärzten.[1])

Drehungsvermögen. α-Cinchonindibromid. 2,045 g, gelöst in 100 ccm Mischung von 2 Maß Chloroform und 1 Maß Weingeist (96 prozent.), gaben bei $t = 17°$, $l = 2$, eine Drehung von $+ 7{,}34°$: $(\alpha)_D = + 179{,}4$.

β-Cinchonindibromid. 1,000 g, gelöst in der gleichen Menge genannter Mischung, gaben bei der nämlichen Temperatur und der nämlichen Rohrlänge, wie die für die α-Verbindung angegebenen, eine Drehung von $+ 2{,}15°$: $(\alpha)_D = + 107{,}5$.

Verhalten zu Weingeist. — α-Cinchonindibromid erfuhr beim Kochen mit Weingeist keine wesentliche Veränderung, sondern kristallisierte, Koenigs und Comstocks Angabe gemäß[2]), in rhombischen Pyramiden mit 1 Mol. Kristallwasser aus.

β-Cinchonindibromid zeigte beim Kochen mit Weingeist ungefähr dasselbe Verhalten wie β-Cinchonidindibromid. Es kristallisierte daraus wasserfrei in konzentrisch geordneten Nadeln[3]) und war darin sehr schwer löslich; nach einstündigem Kochen begann aber die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit grün zu werden, und alles ging nach und nach in Lösung. Am folgenden Tage war eine große Menge reinen

[1]) Siehe Koenigs u. Comstock, Ber. 20, 2516.

[2]) Ber. 25, 1540 (1892).

[3]) An derselben Stelle bemerken Koenigs und Comstock, daß die β-Verbindung wasserfrei in lanzettenförmigen, oft zu sternförmigen Gruppen vereinigten Blättchen kristallisiert.

β-Cinchonindibromids ausgeschieden. Das Filtrat, welches grasgrün gefärbt war, wurde noch einige Stunden lang gekocht. Seine Farbe wurde dadurch noch dunkler grün und es hinterließ beim Eindampfen eine grüne, amorphe, teerige Masse, welche schwach saure Reaktion zeigte. Diese grüne Masse wurde in möglichst wenig warmem Wasser aufgelöst und mit ein wenig verdünnter überschüssiger Natronlauge versetzt, wodurch ein starker, weißer kristallinischer Niederschlag ausgefällt wurde. Eine kleine Probe dieses Niederschlages war in Salpetersäure sehr leicht löslich; derselbe enthält folglich nicht unverändertes Dibromid. Die Hauptportion wurde zu wiederholten Malen umkristallisiert. Das Aussehen war dann das gleiche wie beim Monobromcinchonin, und auch der Schmelzpunkt war der gleiche: 225°—226°; beim Schmelzen nahm die Verbindung braune Färbung an. Das Filtrat von dem durch Natron ausgefällten Niederschlage war jetzt braun, enthielt eine bedeutende Menge Bromwasserstoff und lieferte mit Wasser einen teerigen Niederschlag, aus welchem sich eine weitere, nicht unerhebliche Menge Monobromcinchonin darstellen ließ. Der Vorgang, welcher beim Kochen mit dem Weingeist sich abgespielt hat, dürfte wohl — gleich wie beim Cinchonidindibromid — darin bestehen, daß ein Teil des Alkaloïds als Base gewirkt und eine Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff aus anderen Molekülen bewirkt hat. Folge davon ist dabei die Bildung von Monobromcinchoninbromhydrat, welches in der Lösung geblieben ist, sowie Auskristallisieren von unumgewandeltem Cinchonindibromid, welches — wie oben bemerkt wurde — in Weingeist sehr schwer löslich ist. Daß hier auch — ebenso wie beim Cinchonindibromid — andere Reaktionen stattgefunden haben, zeigt die Bildung der grünen Substanz.

Verhalten zu weingeistigem Kali. — Wie früher erwähnt wurde, haben meine Versuche die Angabe von Koenigs und Comstock, daß sowohl α- als β-Cinchonindibromid ein und dasselbe Dehydrocinchonin bilden[1]), bestätigt. Ferner wird aus dem Nachfolgenden hervorgehen, daß beide Dibromide bei behutsamer, kurzdauernder Behand-

[1]) Ber. 15, 2516.

lung mit weingeistigem Kali das von mir früher beschriebene Monobromcinchonin bilden, daß also beide durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff ein und dieselbe Verbindung liefern.

Monobromcinchonin, aus α-Cinchonindibromid dargestellt, war wasserfrei und hatte den Schmelzpunkt 225° bis 226°. —

2,0728 g wurden in 100 ccm Chloroformweingeist gelöst; $l = 2$. $t = 17°$. Die Drehung war dann + 7,90°, $(\alpha)\ D = + 190{,}5$.

Monobromcinchonin, aus β-Cinchonindibromid dargestellt, war ebenfalls wasserfrei und zeigte ganz denselben Schmelzpunkt wie das aus dem α-Dibromid dargestellte.

2,0712 g lösten sich in 100 ccm Chloroformweingeist auf. Bei der gleichen Rohrlänge und bei der gleichen Temperatur wie die bei der oben angeführten Bestimmung der Monobromverbindung des α-Dibromids gewählten, war die Drehung + 7,92°: $(\alpha)\ D$ ist demnach = + 191,1. — Die Zahlen sind (für α und β) ganz dieselben und weichen von der früher von mir gefundenen Zahl, 185,7, nicht mehr ab, als der etwaige Versuchsfehler beträgt.

Die beiden Dibromide liefern demnach bei Behandlung mit weingeistigem Kali nicht nur ein und dasselbe Dehydrocinchonin, sondern auch dasselbe Monobromcinchonin.

Koenigs und Comstock teilten ihre Beobachtung, daß es zwei isomere Cinchonindibromide geben müsse, mit Vorbehalt mit.[1]) Die Verbindungen unterscheiden sich dadurch voneinander, daß die α-Verbindung mit 1 Molekül Wasser, β- dagegen wasserfrei kristallisiert. „Sie gleichen sich in ihrem Verhalten gegen indifferente Lösungsmittel, gegen Säuren und alkoholisches Kali so sehr, daß wir es vorläufig unentschieden lassen müssen, ob wir es wirklich mit zwei isomeren Körpern zu tun haben."

Nitrate und Bromhydrate beider Verbindungen seien demnach schwer löslich, wenngleich das β-Bromhydrat leichter löslich scheine.

Sie sagen weiter[2]): „Sollten sich die beiden Modifikationen des Cinchonindibromids wirklich als chemisch verschieden er-

[1]) Ber. 20, 2516.

[2]) Das. S. 2526 (unten).

weisen, so würde damit die Existenz zweier Doppelbindungen wahrscheinlich werden."

In einer späteren Abhandlung[1]) zeigen sie, daß weder das α- noch das β-Dibromid Bromwasserstoff zu addieren vermöge, sei es durch längeres Stehenlassen mit rauchender Bromwasserstoffsäure — gesättigt bei $\div 17^0$ —, sei es durch Erwärmen in zugeschmolzenem Rohr. Im übrigen erwähnen sie hier nur die früher genannten Verschiedenheiten der Verbindungen und ihre Kristallisationsverhältnisse.

Aus dem Nachfolgenden geht hervor, daß es wirklich ein α- und ein β-Cinchonindibromid gibt, wie dies oben für das Cinchonidindibromid gezeigt wurde. Wenn nun Koenigs und Comstock anzunehmen scheinen, daß dies nicht der Fall sein könne, ohne daß das Molekül des Cinchonins zwei doppelte Bindungen enthalten müsse, so muß ich hierzu bemerken, daß die von mir gemachte Beobachtung, daß α- und β-Cinchonindibromid ein und dasselbe Monobromcinchonin bilden, eine andere Auffassung dieser Frage zuläßt, indem wir nunmehr die Isomerie in Übereinstimmung mit Äthylendibromid und Äthylidendibromid erklären können, deren Verschiedenheit darauf beruhen muß, daß die zwei Bromatome in dem einen Falle an ein und dasselbe, im zweiten aber jedes an sein Kohlenstoffatom gebunden sind.

Wollten wir das Cinchonin als ein substituiertes Äthylen schreiben, so muß durch die Bromaddition zuerst eine dem Äthylenbromid entsprechende Verbindung gebildet werden. Nun gibt das β-Cinchonindibromid leicht Bromwasserstoff ab und bildet Monobromcinchonin, und ich habe früher[2]) gezeigt, daß dieses bereits bei der Darstellung — jedenfalls bei der von mir benutzten — geschieht. Es ist wohl demnach wahrscheinlich, daß die β-Verbindung zuerst gebildet wird, daß sie die dem Äthylendibromid entsprechende Zusammensetzung hat, und daß sie teilweise gespalten wird, unter Bildung von Bromwasserstoff und Monobromcinchonin. Es dürfte nun die Annahme nicht unwahrscheinlich sein, daß letzteres Alkaloid wieder gleichzeitig die Elemente des abgespaltenen Bromwasserstoffmoleküls, aber

[1]) Ber. 25, 1540.
[2]) Dies. Journ. [2] 63, 347.

in der umgekehrten Ordnung, aufnehme, so daß die beständigere α-Verbindung gebildet werde. In dieser werden dann beide Bromatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein, und ihre Zusammensetzung wird der des Äthylendibromids entsprechen.

Verhalten zu Salpetersäure.

α-Cinchonindibromidnitrat, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$).

Dieses Salz stellte ich durch Auflösung des durch das Bromhydrat ausgefällten Alkaloïds in verdünnter Schwefelsäure und nachfolgende Zugabe von Salpetersäure dar. Dasselbe wurde dann in klaren, farblosen Kristallen ausgefällt; dieselben waren nadelförmig, oft federförmig angeordnet, oft auch linsenförmig, an Natriumantimonat erinnernd. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, in Salpetersäure noch schwerer löslich, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. Das zweimal umkristallisierte Salz wurde analysiert.

0,9889 g gaben bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum 0,0282 g = 2,85 % Wasser ab.

1,0085 g wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und in dem Filtrat die Salpetersäure nach Ulschs Methode bestimmt. Zum Titrieren des gebildeten Ammoniaks wurden bei der jodometrischen Methode 30 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure und 16,84 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Also sind 33,16 ccm $^1/_{10}$-norm. Säure von dem gebildeten Ammoniak gesättigt. Dieses entspricht 0,2089 g HNO_3 = 20,71 % HNO_3.

	Ber. für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$:	Gefunden:
HNO_3	21,07	20,71 %
Wasser	3,01	2,85 „

β-Cinchonindibromidnitrat, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3H_2O$).

Das Salz bildete lange, schmale und dünne Tafeln, oft gespalten (siehe S. 22).

Wasserbestimmung. 1.0179 g wurden mehr als einen Monat über Schwefelsäure im Vakuum stehen gelassen. Das Salz hatte dann abgegeben: 0,0391 g = 3,84 % Wasser; genau derselbe Verlust, welchen das β-Cinchonidindibromidnitrat im Schwefelsäureexsikkator (im Vakuum)

erlitt.[1]) Bei nachfolgendem Stehenlassen bei 110° verlor es weiter 1,4 mg, wobei es eine schwach gelbe Färbung annahm.

HNO_3-Bestimmung. 1,0007 g wurden in Arbeit genommen, das Alkaloïd mit Na_2CO_3 gefällt. Das Filtrat wurde bis zu 25 ccm konzentriert, und hierin wurde HNO_3 nach Ulschs Methode bestimmt. Verbraucht 40 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 und 7,86 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. Folglich 32,64 ccm verbraucht zur Sättigung von NH_3 = 0,2056 g HNO_3 = 20,54 % HNO_3.

	Ber. für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$:	Gefunden:
HNO_3	21,07	20,54 %
Wasser	3,01	3,84 „.

Verhalten zu Bromwasserstoff.

α-Cinchonindibromidbromhydrat, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr$).

Dieses Salz wurde, wie oben erwähnt, direkt durch Bromieren von Cinchonin, aufgelöst in Bromwasserstoff und starker Essigsäure, gewonnen. Nach zweimaligem Umkristallisieren war es rein. Selbstverständlich ist es erhältlich durch Auflösung des Alkaloïds selbst (β-Cinchonindibromid) in Wasser und Bromwasserstoff.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser viel leichter, wenngleich nicht eigentlich leicht löslich. Es kristallisiert in langen Nadeln oder zugespitzten Prismen. Die Farbe ist weiß.

Das Salz ist wasserfrei. Durch mehrstündiges Trocknen bei 110° verlor es nicht an Gewicht.

1,215 g lieferten durch Fällung mit $AgNO_3$ in salpetersaurer Flüssigkeit, nach vorherigem Ausfällen des Alkaloïds durch Na_2CO_3, AgBr entsprechend 0,3165 g Br (als HBr) = 26,08 %. Berechnet 25,97 %.

β-Cinchonindibromidbromhydrat, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr$).

Dieses Salz, welches durch Auflösung des Alkaloïds in einem Überschusse von Bromwasserstoff und Wasser gebildet wird, kristallisiert in kleinen dichten Kristallen, welche Oktaëdern ähnlich sehen. Das Salz war gelblich gefärbt und bildete ziemlich große halbkugelförmige Kristallgruppen. Es war wasserfrei und verlor bei 105° nicht an Gewicht.

[1]) Siehe S. 8.

1,0076 g lieferten (nach Fällung des Alkaloïds mit Na_2CO_3) 0,2642 g Br (als HBr) = 26,22 % Br. — Berechnet 25,97 %.

Verhalten zu Bromwasserstoff und Brom.

α-Cinchonindibromidbromhydratperbromid, ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$)

wurde dadurch dargestellt, daß das in Eisessig aufgelöste Alkaloïd (ca. 60° warm) in einen Überschuß von Brom und 50 prozent. Bromwasserstoff in Eisessig gegossen wurde. Die Zugabe muß langsam geschehen, damit in der Wärme gar keine amorphe (halbflüssige) Ausscheidung stattfindet. Bald nachher begann die Verbindung auszukristallisieren, indem sehr langsam und unter ununterbrochenem Umrühren abgekühlt wurde. Am folgenden Tage war ein starker kristallinischer Niederschlag gebildet. Ein wenig davon war jedoch amorph, klebte aber am Boden des Kolbens fest, so daß die Kristalle leicht mit der Flüssigkeit abgegossen werden konnten. Übrigens ging dieser amorphe Niederschlag, nachdem er einige Tage mit der Flüssigkeit gestanden hatte, vollständig in die kristallinische Form über. Nach Auswaschen, zuerst mit Eisessig, dann mit Äther, bildete die Verbindung ein gelbes, körniges Pulver, welches unter dem Mikroskop sich aus kleinen gelben Nadeln oder Prismen bestehend erwies.

Freieres Brom.

0,5641 g verbrauchten 14,1 ccm $Na_2S_2O_3$ ($^1/_{10}$-norm.) = 20,00 %.

Freieres Brom + HBr.

0,5832 g lieferten Bromsilber, entsprechend 0,2368 g = 40,6 % Br + HBr (berechnet als Br).

Gesamter Bromgehalt.

0,2055 g wurden nach Carius' Methode behandelt.

Gefunden AgBr, entsprechend 0,1256 g Br = 61,1 % Br.

	Ber. für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$:	Gef.:
Freieres Br	20,62	20,00 %
Freieres Br + HBr	41,24 (berechnet als Br)	40,60 „
Gesamter Br-Gehalt	61,86	61,1 „.

Die Menge von freierem Brom ist ein wenig zu niedrig. Die Verbindung hat folglich ein wenig Bromhydrat enthalten. Die beiden anderen Bestimmungen stimmen genau hiermit überein, indem sie nämlich beide ebensoviel von dem Berechneten abweichen wie die erste Bestimmung.

Ein höheres Perbromid schien nicht gebildet werden zu können. Als ich Alkaloïdlösung in Bromwasserstoff in Eisessig goß, wie oben beschrieben, aber mit Anwendung der doppelten Brommenge, schied sich ein halbflüssiger Niederschlag aus, welcher erst nach langem Stehenlassen erstarrte unter Bildung des obengenannten Perbromids mit 2 Atomen Brom. Bei Fällung des Alkaloïds nach Reduktion mit schwefliger Säure erschien es kristallinisch wie α-Cinchonindibromid und bildete das gleiche Nitrat und Bromhydrat wie letzteres.

β-Cinchonindibromidbromhydratperbromid konnte ich nicht darstellen. Bei Behandlung des Alkaloïds mit Bromwasserstoff und Brom, wie bei der α-Verbindung angegeben, erhielt ich eine halbflüssige Ausscheidung, welche selbst nach Verlauf von mehreren Monaten noch nicht erstarrte; als ich aber aus dieser Ausscheidung das Alkaloïd darstellte, erschien dasselbe amorph wie die β-Verbindung und lieferte mit HNO_3 β-Nitrat und mit HBr β-Bromhydrat.

Verhalten zu Schwefelsäure. — Beide Alkaloïde lieferten mit gleichen Äquivalenten verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Monosulfate, welche in mehr Schwefelsäure sich leicht auflösten; mit einem größeren Überschuß davon bildete keines von beiden ein schwer lösliches Tetrasulfat. Mit konzentrierter Schwefelsäure angerührt, bilden sie Verbindungen, welche nach der Ansicht Koenigs und Comstocks schwefelsaure Ätherarten darstellen.[1])

Diese Verbindungen habe ich nicht untersucht. Siehe übrigens S. 17 u. flg.

Der Direktion des Carlsberg-Fonds sei mein ergebenster Dank ausgesprochen für die mir auch bei dieser Arbeit gütigst bewilligte Unterstützung.

[1]) Ber. 17, 1595.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

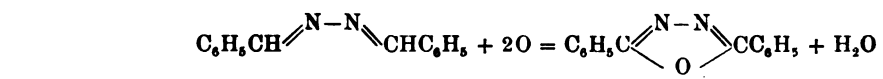
49. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

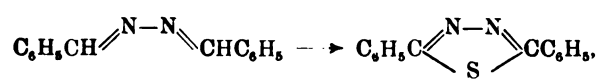
R. Stollé.

XVIII. Abhandlung: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabrombenzalazin.

Nachdem festgestellt worden war, daß die sek. sym. Säurehydrazide RCONHNHCOR sich in Abkömmlinge des Furo-bb$_1$-diazols, Thio-bb$_1$-diazols und Pyrro-bb$_1$-diazols überführen lassen und ein gleiches in beschränktem Umfange auch für die Aldehydkondensationsprodukte der primären Säurehydrazide gilt, wurde versucht, auch von den Aldazinen ausgehend die genannten heterocyklischen Verbindungen zu gewinnen. Als Ausgangskörper diente zunächst jeweils das nach Curtius leicht erhältliche Benzalazin. Es ist bislang nicht gelungen, zur Überführung desselben in Diphenylfurodiazol im Sinne der Gleichung



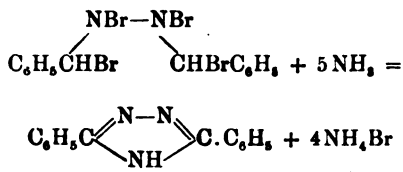
das geeignete Oxydationsmittel zu finden. Die Darstellung von Diphenylthiodiazol aus Benzalazin



die, durch Erhitzen mit Schwefel[1]), vergeblich versucht wurde, glückte bei Anwendung von Phosphorpentasulfid. Benzalazin selbst schien nun weiter zu Versuchen, Diphenylpyrrodiazol zu erhalten, wenig geeignet, mehr das von Curtius durch An-

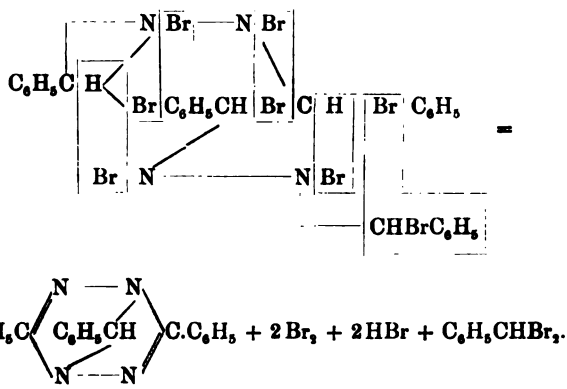
[1]) A. W. Hofmann u. Gabriel, Ber. 25, 1579 (1892).

lagerung von Brom an die Doppelbindungen gewonnene Tetrabrombenzalazin. Ich hoffte, aus diesem durch Ammoniak Bromwasserstoffabspaltung und Umsetzung im Sinne der Gleichung



zu erzielen. Der Versuch ergab einen in glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 207° kristallisierenden Körper, der als das Benzaldehydkondensationsprodukt des Diphenyl-s-Dihydrotetrazins erkannt wurde und mit verdünnten Säuren gespalten Diphenyl-s-dihydrotetrazin und Benzaldehyd liefert, wie er auch aus diesen gewonnen werden kann.

Der Reaktionsverlauf ist ein ganz eigentümlicher und das nachstehende Schema soll nur einen Versuch zur Erklärung desselben bilden.



Der Verbleib des vielleicht in Form von Hydrobenzamid abgespaltenen Benzylidenrestes konnte zunächst nicht festgestellt werden, während Benzalazin, wohl durch Bromabspaltung aus Tetrabrombenzalazin entstanden, als Nebenprodukt erhalten wurde. Das aus Benzylidendiphenyl-s-dihydrotetrazin gewonnene Diphenyl-s-dihydrotetrazin war identisch mit dem zuerst von

Pinner[1]) aus Diphenyl-v-dihydrotetrazin dargestellten Produkt Tetrabrombenzalazin[2]) wurde in trockenem Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlemmt und dann unter Kühlung bis zur Sättigung mit Ammoniak behandelt. Nach einigem Stehen wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser behandelt und der in diesem unlösliche Anteil aus Alkohol umkristallisiert, wobei feine glänzende Nadeln vom Schmelzp. 207° erhalten wurden. Die abfiltrierte Tetrachlorkohlenstofflösung wurde eingedunstet, der Rückstand mit Äther ausgewaschen und in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fielen Nädelchen aus, die nochmals umkristallisiert ebenfalls den Schmelzp. 207° zeigten. Aus der ätherischen Waschflüssigkeit kristallisierte nach und nach Benzalazin vom Schmelzp. 93° aus. Benzylidendiphenyl-s-dihydrotetrazin ist kaum löslich in Äther und Wasser.

0,1672 g Substanz ergaben 26,1 ccm N bei 23° und 758 mm Druck.

0,2732 g Substanz ergaben 0,7806 g CO_2 und 0,123 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4$:	Gefunden:
C	77,8	77,9 %
H	4,9	5,0 „
N	17,3	17,5 „.

M (durch Siedepunktserhöhung in Alkohol).

Berechnet:	Gefunden:
324	332.

2 g Benzylidendiphenyl-s-dihydrotetrazin wurden mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom behandelt, der übergehende Benzaldehyd in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und als Benzalazin zur Wägung gebracht (0,7 g statt 0,66 g). Die schwefelsaure wäßrige Lösung blieb auch beim Erkalten klar; eine Probe lieferte auf Zusatz von etwas Benzaldehyd nach längerem Stehen ein weißes Kondensationsprodukt. Der durch Zusatz von Sodalösung entstehende Niederschlag wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die ausfallenden glänzenden Blättchen zeigten den Schmelzp. 261° des Diphenyl-s-di-hydrotetrazins.

---

[1]) Ann. Chem. 297, 237 (1897).

[2]) Curtius, Ber. 28, 2347; dies. Journ. [2] 58, 385.

0,2354 g Substanz ergaben 49,7 ccm N bei 23° und 754 mm Druck.
0,195 g Substanz ergaben 0,5088 g CO_2 und 0,091 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$:	Gefunden:
C	71,2	71,2 %
H	5,1	5,2 „
N	23,7	23,6 „ .

Diphenyl-s-dihydrotetrazin kristallisiert aus Alkohol in Blättchen oder durchsichtigen glänzenden Nadeln. Wurde andererseits Diphenyl-s-dihydrotetrazin vom Schmelzp. 261° in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt, so schied sich nach einiger Zeit ein Kondensationsprodukt ab, welches aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 207° des Diphenyl-s-dihydrotetrazins zeigte.

0,3200 g Substanz ergaben 48,5 ccm N bei 23° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4$:	Gefunden:
N	17,3	17,0 %.

Heidelberg, 15. November 1904.

Über die Benzylmalimide von Giustiniani;

von

O. Lutz.

Vor kurzem[1]) habe ich im Anschluß an die Arbeiten von Giustiniani[2]) und Ladenburg und Herz[3]) eine Experimentalstudie über Benzylmalimide veröffentlicht. Da einige Teile der Einleitung, in welcher die Argumente, die mich zur Ausführung der Arbeit veranlaßten, auseinandergesetzt sind, durch Ladenburg und Herz in einem neuen Artikel[4]) beanstandet werden, so seien mir die folgenden Erläuterungen gestattet.

Zuvörderst eine Bemerkung. Nirgend in meiner Arbeit habe ich Zweifel daran ausgedrückt, daß Ladenburg und Herz nicht als „erfahrene Chemiker" zu schätzen seien; indessen kann ich diesen Umstand als chemisches Argument in der vorliegenden Frage nicht anerkennen.

Indem Ladenburg und Herz wiederholt den Vorwurf erheben, ich hätte nicht erwähnt, daß meine „Versuche im wesentlichen auch eine Bestätigung" ihrer „Arbeit erbringen" (oder genauer deren „Ergebnisse"), haben sie gänzlich übersehen, daß ich bei der Zusammenfassung meiner Arbeit an „erster" Stelle sage: „Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Benzylamin entsteht nur ein linksdrehendes Imid im Gemenge mit seinem racemischen Isomeren. Das α-Imid von Giustiniani existiert nicht", — d. h. ich wiederhole fast wörtlich das von mir eingangs über das Ergebnis ihrer Arbeit gesagte (a. a. O. S. 3). Die Beweiskraft der Versuche, auf welche sie ihre Schlüsse basieren, kann ich jedoch, trotz der neuen Erklärungen, nicht als einwandsfrei anerkennen.

Ladenburg und Herz wollen ihre Schlußfolgerungen auf

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 1 (1904).
[2]) Gaz. chim. ital. 22, I, 169 (1892); 23, I, 173 (1893).
[3]) Ber. 30, 1582 (1897).
[4]) Dies. Journ. [2] 70, 342 (1904).

zweierlei Art stützen. Einmal erhitzen sie saures äpfelsaures Benzylamin auf 200°—210° (nach Giustiniani), unterwerfen das Reaktionsprodukt der fraktionierten Kristallisation und erhalten Kristallfraktionen von ansteigendem Schmelzpunkt und sinkendem Drehvermögen (bis zu $^1/_7$—$^1/_{10}$ des ursprünglichen Wertes nach den Verfassern). Die niedrigst schmelzende Fraktion (Schmelzp. 102°) nehmen sie als reines β-Imid an. Aus diesen Versuchen „glaubten" sie „bereits schließen zu dürfen", daß das α-Imid von Giustiniani ein Gemenge von aktivem β-Imid und dessen Racemkörper, welcher sich bei der hohen Reaktionstemperatur gebildet habe, bestehe.

Diese Kristallisationsversuche sprechen nicht gegen die Existenz des „α-Imids". In der Tat könnte man aus ihnen ebensogut schließen, daß in den fortlaufenden Kristallfraktionen schwer trennbare Gemische von aktivem β- und α-Imid und deren inaktiven Isomeren enthalten seien. Hierzu kämen noch andere Derivate der Äpfelsäure, z. B. amorphe Kondensationsprodukte (Giustiniani), Äpfelsäuredibenzylamid und Produkt vom Schmelzp. 175° (Lutz), denn der Beweis für die reine Imidzusammensetzung der Fraktionen wird nicht erbracht.

Diesen ersten Beweis suchen Ladenburg und Herz durch einen zweiten zu stützen, indem sie die höchst- und niedrigstdrehende Kristallfraktion der Imide durch $Ba(OH)_2$ unter der, wie oben erwähnt, keineswegs erwiesenen Annahme verseifen, daß die erste Fraktion reines aktives β-Imid, die zweite ein Gemenge von imidischer Zusammensetzung (nach den Autoren aus $^9/_{10}$ r-β-Imid und $^1/_{10}$ l-β-Imid bestehend) sei. Gesetzt, diese Annahme wäre richtig, so müßte im ersten Falle reine l-Äpfelsäure (nach Ladenburg und Herz auch erhalten), im zweiten racemische mit einer Beimengung von etwa $^1/_{10}$ aktiver nachgewiesen werden. Ladenburg und Herz konnten im zweiten Falle jedoch nur r-Äpfelsäure konstatieren. Sie erklären das neuerdings (a. a. O.) dadurch, daß bei einer so „geringen Menge aktiver Substanz bereits die geringste, bei der Behandlung mit Lauge auftretende Racemisierung genügen kann, um den Drehungswinkel zu vernichten". Auch minder „erfahrenen Chemikern" erscheint es jedoch als „selbstverständlich", daß die Beschleunigung der Racemisierungsgeschwindigkeit durch die „Lauge" dann auch im entsprechenden Maße

bei der Verseifung des hochdrehenden Imids eintreten mußte, Ladenburg und Herz also nicht reine l-Äpfelsäure, sondern nur ein Gemenge mit der racemischen erhalten durften. Dieses mußte bei der Genauigkeit, mit welcher die Verfasser die Drehungswinkel bestimmten, leicht zu konstatieren sein: Sie fanden 1,324° im Dezimeterrohr (19,49 prozent. Lösung), während die Theorie nach Schneider für reine Äpfelsäure 1,321° verlangt.

Der Verseifungsbeweis würde also unter Annahme des unbekannten Einflusses der racemisierenden Einwirkung der Lauge vollends hinfällig werden. Dieser Beweis wäre korrekt gewesen, wenn Ladenburg und Herz einerseits erwiesenermaßen reines β-Imid als Vergleichsobjekt, andererseits mehrere ihrer Kristallfraktionen von kontrollierter Elementarzusammensetzung und genau bestimmtem Drehungsvermögen zu Äpfelsäure verseift hätten. Wäre dann im ersten Falle reine l-Äpfelsäure, im zweiten Gemische derselben mit der racemischen nachgewiesen worden, welche genau dem aus der optischen Aktivität berechneten Gehalt der Fraktionen an l-β-Imid entsprächen, so wäre mit Sicherheit anzunehmen gewesen, daß die Imidfraktionen kein α-Imid enthielten. Eine Beimengung desselben hätte die optische Aktivität der Äpfelsäuregemenge gegen die Berechnung entweder erhöhen oder erniedrigen müssen.

Hält man den Experimentaldaten von Ladenburg und Herz die genaue kristallographische Charakteristik des α- und β-Imids und ihre verschiedenen wohl charakterisierten Derivate, welche Giustiniani anscheinend sorgfältig ermittelt und dargestellt hat, entgegen, so erscheint die durch mich vorgenommene nochmalige Revision der Frage wohl gerechtfertigt.

Wendet man die Ergebnisse meiner Arbeit zur Kritik der beiden Beweise von Ladenburg und Herz an, so erhält man folgendes:

Aus dem Kristallisationsversuche der Autoren geht mit Sicherheit nur hervor, daß sie keines der möglichen Imide isoliert haben, auch nicht das l-β-Imid, denn dasselbe läßt sich nach der Methode Giustinianis, wie von mir durch zahlreiche Versuchsreihen nachgewiesen, nicht in reinem Zustande gewinnen. Nach der Methode des italienischen Forschers

arbeitend, erhält man im günstigsten Falle ein aktives β-Imid von 76%; wird jedoch bei niedriger Temperatur (160°—170°) gearbeitet, was Ladenburg und Herz nicht taten, so gelangt man zu einem Gemisch von 90% (vgl. a. a. O. S. 6). Von welcher Reinheit das l-β-Imid der beiden Forscher war, zeigen ihre eigenen Angaben. Diese Verbindung hat nach ihnen für eine ca. 2 prozent. Lösung in ca. 97 prozent. Alkohol im Dezimeterrohr bei 30° einen Drehungswinkel von 0,560°. Für das reine l-β-Benzylmalimid fand ich für eine genau 2 prozent. Lösung in genau 97 prozent. Alkohol unter gleichen Verhältnissen — 0,93°. Wie Ladenburg und Herz aus einem derartigen Produkt durch Verseifung mit Barythydrat, auch ohne die von ihnen angenommene Racemisierung, reine l-Äpfelsäure erhalten konnten, erscheint gewiß nicht nur „erfahrenen Chemikern" unbegreiflich. Auch dürfte anzunehmen sein, daß man aus unbestimmten Kristallgemischen keine Schlüsse für oder gegen die Existenz einer Verbindung (des α-Imids) ziehen kann.

Eine allgemein bekannte Tatsache wiederholen Ladenburg und Herz, indem sie darauf hinweisen, daß der Schmelzpunkt einer Verbindung mit der Art des Erhitzens variiert. Bestimmt man indessen den Schmelzpunkt des reinen l-β-Imids unter den von H. Landolt[1]) angegebenen Kautelen bei einer Temperatursteigerung von 1 Minute pro $^1/_2{}^0$, so erhält man dennoch 104,7°—105° und nicht 102°.

Wenn Ladenburg und Herz fordern, daß die Widerlegung der Giustinianischen Versuche nur „durch genaue Wiederholung der Versuche selbst erreicht werden kann", so soll das wohl genauer heißen: daß bei der Widerlegung der Giustinianischen Versuche neben anderen auch genaue Wiederholung derselben nötig ist. ... Deshalb habe ich auch, was sie augenscheinlich übersahen, zahlreiche Versuche „zur Darstellung des α- und β-Imids nach Giustiniani" (a. a. O. S. 4—7) ausgeführt, auch sonstige, wichtige Versuche desselben wiederholt, während Ladenburg und Herz, entgegen der eigenen Forderung, die „exakte Nachprüfung" der Versuche von Giustiniani, mit Ausnahme des Kristallisationsversuches, unterließen.

[1]) Z. phys. Ch. 4, 349 (1889).

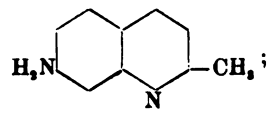
Gänzlich mißverstanden haben Ladenberg und Herz den Zweck, welchen ich mit der sorgfältigen Reindarstellung des aktiven und racemischen β-Benzylmalimids und deren Derivate verfolgte, wie aus ihren Worten hervorgeht: „... daß aus Benzylmalamidsäure nur ein Imid entsteht", ... „beweist absolut nicht, daß nicht Giustiniani nach seiner Methode zwei Isomere erhalten haben kann." ... Der Beweis für die Nichtexistenz des α-Imids ist aber sofort erbracht, wenn sich aus dem reinen aktiven und racemischen β-Imid Gemische darstellen lassen, die in allen Eigenschaften den nach Giustiniani gewonnenen Kristallfraktionen gleich sind. Desgleichen läßt sich der Kristallisationsbeweis (a. a. O. S. 12), der Beweis mittels der Schmelzkurven (a. a. O. S. 15), der Beweis mit Hilfe der Benzoylderivate (a. a. O. S. 12) usw. ohne die erwähnten reinen Verbindungen nicht erbringen. — Es dürfte demnach eine Verwechselung vorgelegen haben des Zwecks mit dem Mittel zum Zweck.

Fassen wir das gesagte kurz zusammen. Ladenburg und Herz haben die richtige Meinung ausgesprochen, daß ein α-Imid von Giustiniani nicht existiert. Diese Meinung ist von mir nicht nur bestätigt, sondern es sind auch für dieselbe von mir die einwandsfreien Beweise mannigfacher Art beigebracht worden. Daneben gelang mir (auf neuem Wege) die für diese Beweise notwendige Reindarstellung der optisch isomeren β-Imide und ferner die Erklärung, wie Giustiniani, trotz fleißig und zum Teil sorgsam ermittelter Tatsachen, ohne die ausreichende Benutzung physikalisch-chemischer Hilfsmittel seine irrigen Schlüsse ziehen konnte.

Riga, Polytechnikum, den 12. November 1904.

Über 7-Amidochinaldin,

(7-Amino-2-Methylchinolin



von

E. Alber.

Gelegentlich einer in größerem Maßstabe ausgeführten Darstellung von Benzyl-β-Oxybuttersäure, — Reduktion von Benzylacetessigester mit Natriumamalgam, — gewann ich als Nebenprodukt eine durch alkalische Verseifung letztgenannten Esters resultierende Quantität Benzylaceton, welches ich auf Derivate zu verarbeiten beschloß. — Als solche interessierten mich am meisten die durch direkte Nitrierung entstandenen Nitrokörper.

Interpretiert man nebenstehende Formel von Benzylaceton $C_6H_5—CH_2—CH_2—CO—CH_3$, hinsichtlich des Einflusses der vorhandenen Seitenkette eintretenden Nitrogruppen gegenüber dann wird man zweierlei Faktoren in Berücksichtigung zu ziehen haben:

1. Die beiden direkt am Benzolkern anliegenden CH_2-Gruppen dirigieren als Substituenden positiven Charakters eine eintretende Nitrogruppe in o- und p-Stellung.

2. Die Gruppe $—CO—CH_3$, negativen Charakters, könnte eventuell, trotzdem sie nicht direkt am Benzolkern anliegt, die Bildung eines m-Nitrosubstitutionskörpers veranlassen, in gleicher Weise, wie ja auch Acetophenon beim Nitrieren einen m-Nitrokörper liefert. A priori ist also die Bildung sämtlicher Stellungsisomeren denkbar.

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte eines im Eiskochsalzgemisch ausgeführten Nitrierversuches (bei gewöhnlicher Temperatur nitriert macht sich starke NO_2-Gasentwicklung bemerkbar und die durch H_2O ausfällbaren Produkte sind in Alkali löslich, demnach durch Oxydation entstandene Säuren)

ergab beim Eingießen in Eiswasser ein farbloses Öl, das den typischen, angenehm aromatischen Geruch von Benzylaceton jedoch nicht mehr besaß (auch ist es spezifisch schwerer, es sinkt in H_2O unter) und weder durch langes Stehen noch durch Kratzen mit einem scharfkantigen Glasstabe zum Erstarren gebracht werden konnte. Durch einen Scheidetrichter, nach mehrmaligen Auswaschen mit Wasser, getrennt, und nach dem Verdünnen mit etwas Alkohol in ein Eiskochsalzgemisch gebracht, beginnt eine durch einen scharfkantigen Glasstab eingeleitete Krystallisation langer, dünner Nadeln, die nach längerem Stehen abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 41°—42° aufweisen. Das restierende Öl ließ bei erneuter Kühlung nochmals eine kleine Quantität Krystallnadeln ausscheiden und lieferte hierauf beim Fraktionieren im Vakuum ein bei 183°—185° übergehendes Öl, während obige Nadeln einen Siedepunkt von 204° bei 12 mm Druck besitzen.

Schon aus dem gleichzeitigen Entstehen zweier, von einander verschiedener Nitrokörper kann auf das Vorliegen des o- und p-Derivates geschlossen werden, wobei, der allgemeinen Regel der höheren Schmelzbarkeit p-substituierter Benzolderivate entsprechend, die festen, bei 42° schmelzenden Nadeln als p- und das Öl als o-Nitrobenzylaceton aufzufassen sind.

Zur Stütze letzterer Interpretationen, die auch durch eine Aboxydation durch $KMnO_4$ zur entsprechenden Nitrobenzoesäure hätten erwiesen werden können, mag folgendes dienen:

Ch. Wortsmann[1]) erhielt bei der Verseifung von Mono-p-Nitrobenzylacetondicarbonsäureester (aus p-Nitrobenzylchlorid und Acetondicarbonsäureester) als Spaltprodukt einen bei 40°—41° schmelzenden, farblosen Körper neutralen Charakters, der durch Elementaranalysen sowie durch eine krystallisierte Natriumbisulfitverbindung als p-Nitrobenzylaceton erkannt wurde.

Dieser Körper, den Wortsmann immerhin nur in kleineren Mengen besaß, ist demnach mit dem meinigen, bei 41°—42° schmelzenden, identisch. Der nur 1° höhere Schmelzpunkt meines Präparates deutet auf dessen größere Reinheit. Worts-

[1]) Ch. Wortsmann, Inaug.-Diss. Basel 1903.

mann gibt den Siedpunkt als über 200° (10 mm Druck) liegend an; nach meiner Feststellung liegt er bei 204° (12 mm Druck).

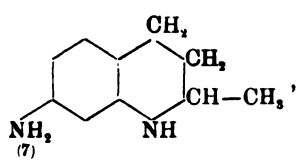
Daß dem beim Nitrieren von Benzylaceton neben dem p-Nitrokörper entstandenen Öl die Konstitution eines o-Nitroderivates zukommt, ist aus der nachfolgend beschriebenen, unter Ringschluß stattfindenden Reduktion klar ersichtlich.

Ist o-Nitrobenzylaceton in der Literatur auch nicht bekannt, so wurde Benzylaceton schon von Jackson[1]) vermittelst rauchender HNO_3 bei $-15°$ nitriert; das entstandene Gemisch von Nitrokörpern zu trennen, gelang ihm jedoch nicht; unter der Annahme, daß ein o-Nitrokörper sich gebildet habe, reduzierte er (natürlich unter schlechter Ausbeute) mit Zinnstaub und NH_3 zu Tetrahydrochinaldin.

Durch nochmalige Einwirkung von rauchender HNO_3 (durch ein gleiches Volumen konz. H_2SO_4 verstärkt) auf o-Nitrobenzylaceton wurde o-p-Dinitrobenzylaceton erhalten, welches mir später aus dem Keton selbst durch Anwendung passender Konzentrationen und Mengenverhältnisse der betreffenden Agentien in einer praktisch quantitativ zu nennenden Ausbeute darzustellen gelang.

Die zu zweit eingetretene NO_2-Gruppe tritt hierbei zur schon vorhandenen (o-) in m-Stellung, so daß dem Dinitrokörper die Konstitution eines o-p-Biderivates zukommt (eine Folgerung, die ich in der relativ guten Ausbeute an Dinitrokörper eines, an einem Gemisch von o- und p-Mononitrobenzylaceton, — so wie es bei der Einwirkung von rauchender HNO_3 auf das Keton entsteht, — vorgenommenen Nitrierversuches bestätigt sehe, dem zufolge der Dinitrokörper sich offenbar auch aus dem p-Mononitrosubstitutionsprodukte bildet).

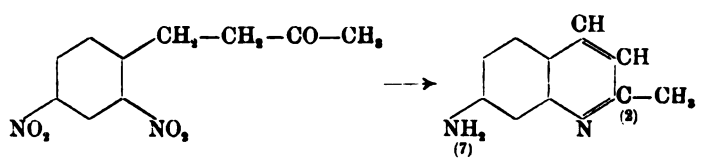
In analoger Weise, wie Jackson durch Reduktion des o-Nitrokörpers zum Tetrahydrochinaldin gelangte, gedachte ich durch Reduktion meines Dinitrokörpers ein amidiertes Tetrahydrochinaldin,



[1]) Ber. 14, 890.

das 7-Aminotetrahydrochinaldin, zu erhalten, das mir, nebst seinen Derivaten, speziell seiner physiologischen Eigenschaften (event. antipyretische Wirkungen) wegen der näheren Untersuchungwert schien. Die Reduktion mit $SnCl_2$ und konz. HCl verlief in der Siedehitze spielend leicht und beim Erkalten der Reduktionsflüssigkeit kristallisierten reingelbe Blättchen eines Zinndoppelsalzes aus; das aus diesem durch Entzinnen mit H_2S dargestellte Chlorhydrat jedoch besitzt ebenfalls gelbe Farbe, eine Tatsache, die sofort Zweifel am Vorliegen eines hydrierten Chinaldinkerns erwecken mußte und welche durch die intensiv grüne Fluorescenz der wäßrigen oder alkoholischen Lösung, sowohl des Chlorhydrats als auch des Zinndoppelsalzes, sowie durch eine von Herrn Prof. Nietzki in dankenswerter Weise ausgeführte Färbprobe (des Zinndoppelsalzes) auf tannierter Baumwolle, — die also auf das Vorhandensein einer chromophoren Gruppe hindeutet, — nur noch verstärkt wurden.

Die Analysen der aus dem Chlorhydrat durch Alkali freigemachten Base bestätigten in der Tat, daß ein amidiertes Chinaldin vorliegt, das also durch gleichzeitige Reduktion der Nitrogruppen und innere Wegoxydation zweier H-Atome unter Ringschluß nach folgendem Schema entstanden ist:



(7-Amino-2-Methylchinaldin).

Als zur besseren Charakterisierung der Base dargestellte Derivate seien genannt die Benzoyl-, Acetyl- und Pikrinsäureverbindung.

Weitere Versuche, wie Diazotierung der freien NH_2-Gruppe und Verkochen zum entsprechenden Phenol, ergaben einen in organischen Lösungsmitteln, und auch in H_2O, unlöslichen, in kaustischen Alkalien löslichen (und durch CO_2 daraus wieder abscheidbaren) Körper, der jedoch nicht als das gesuchte Oxychinaldin, sondern wahrscheinlich als Oxyazokörper anzusprechen ist.

7-Aminochinaldin ist schon bekannt und findet sich wieder-

holt in der Literatur beschrieben.[1]) Das von Doebner und Miller durch Reduktion von 7-Nitrochinaldin mit Zinnchlorür und HCl erhaltene Produkt weicht jedoch in verschiedenen Eigenschaften stark von denjenigen meiner Base ab. Der Kürze und Übersichtlichkeit halber sind die Hauptcharakteristica der beiden Basen in vergleichender Zusammenstellung in nachfolgender Tabelle geordnet.

7-Aminochinaldin von Doebner und Müller.	Meine Base.
Die Base ist wasserhaltig, kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser u. bildet breite Blättchen oder auch Nadeln aus H_2O vom Schmelzpunkt 104°—105°.[1]) (wasserfrei).	Wasserfrei.
	Nadeln (aus H_2O) vom Schmelzpunkt 147°—148°.[2])
Die ätherische Lösung der Base fluoresziert blaugrün.	Die alkoholische Lösung der Base fluoresziert amethystblau.
Chlorhydrat: zinnoberrote, gekrümmte Nadeln (aus Alkohol).	Chlorhydrat: mikroskopisch kleine, rein schwefelgelbe Nädelchen.
	In H_2O farblos mit stark grüner Fluorescenz löslich.
Sn-Doppelsalz: lange Nadeln.	Sn-Doppelsalz: kleine, gelbe Blättchen, wenn durch HCl-Gas gefällt, orangegelb aus der konzentrierten wäßrigen Lösung; diese letztere fluoresziert ebenfalls stark grün.

Weitere Derivate und deren Eigenschaften siehe: Experimenteller Teil.

[1]) Doebner und Miller, Ber. 17, 1702, und Geroleissen, Ber. 22, 246.

[2]) Nach einer gütigen Privatmitteilung von Herrn Prof. Doebner in Halle deutet die erhebliche Schmelzpunktsdifferenz seiner Base und der meinigen entschieden darauf hin, daß die beiden Körper isomer sind. — Welcher Art diese Isomerie ist, bleibt zur Zeit eine noch ungelöste Frage.

Experimenteller Teil.

Nitrierung von Benzylaceton zu o- und p-Mononitrobenzylaceton.

Reines Benzylaceton vom Siedepunkt 115°—117° bei 12 mm Druck wurde tropfenweise in überschüssige, durch Eiskochsalzmischung auf — 18° gekühlte rauch. HNO_3 (vom spez. Gew. $1{,}49_5$) eingetragen, wobei jeder Tropfen eine Temperaturerhöhung und eine tiefdunkle Rotfärbung der Salpetersäure verursachte, welch letztere nach einiger Zeit jedoch wieder verschwand. Nach beendigter Eintragung wurde in mit Eisstückchen versetztes H_2O in dünnem Strahle unter fleißigem Umrühren eingegossen. Es schied sich ein schweres, auf den Boden sinkendes Öl ab, das, als es durch Kratzen mit einem scharfkantigen Glasstab nicht fest wurde, von der wäßrigen Flüssigkeit durch Abdekantieren getrennt und, mit reinem H_2O ausgewaschen, schließlich in Äther aufgenommen und nach dessen Trocknung mit Natriumsulfat und Verjagung des Lösungsmittels im Kältegemisch zum Kristallisieren zu bewegen war. Zweckmässig verdünnt man hierbei mit etwas Alkohol. Es scheiden sich lange, gelbliche Nadeln aus, welche die ganze Flüssigkeit durchziehen; nach längerem Verweilen in der Kältemischung wurden sie durch Absaugen auf der Nutsche von der Mutterlauge getrennt. Diese schied, mit frischem Kältegemisch auf — 18° abgekühlt, noch etwas festen Nitrokörper ab, welcher, mit obigen Nadeln vereinigt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, in Form langer, weißer, etwas gelblich angehauchter Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 42° (reinstes Präparat) erhalten wurde.

Dieser Körper, p-Nitrobenzylaceton,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2)\overset{(1)}{C}H_2—CH_2—CO—CH_3,$$

ist identisch mit dem von Ch. Wortsmann[1]) durch Verseifung von p-Nitrobenzylacetondicarbonsäureester dargestellten Spaltprodukt. p-Nitrobenzylaceton siedet bei 13 mm Druck bei 204°; durch Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge färbt es

[1]) Wortsmann, Inaug.-Diss. 1903. Basel.

sich dunkelrot und läßt dann beim Verdünnen mit H_2O und Ansäuern einen flockigen Niederschlag fallen.

o-Nitrobenzylaceton,

$$C_6H_4(\overset{(3)}{NO_2})-\overset{(1)}{CH_2}-CH_2-CO-CH_3,$$

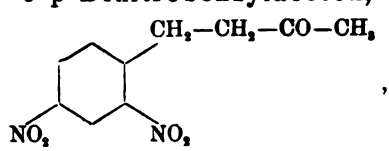
ist ein selbst bei — 18° nicht erstarrendes Öl vom Siedpunkt 183°—185° (13 mm Druck). Es wurde aus den Mutterlaugen des p-Körpers durch Fraktionieren im Vakuum erhalten, wobei erst eine flüssige Fraktion vom Siedepunkt 183°—187° erhalten wurde, während die Fraktionen bis 204° noch feste Nadeln des p-Derivates ausschieden, nach deren Beseitigung erstere Fraktion zum größten Teil zwischen 183°—185° überging. Seine Konstitution ist durch Überführung in Tetrahydrochinaldin[1]) durch Zinkstaub in Ammoniak bewiesen.

Beide Körper sind unter Atmosphäredruck nur unter starker Zersetzung destillierbar.

p-Nitrobenzylacetonphenyldrazon wurde durch Kondensation je eines Moleküls Keton und Phenylhydrazin durch Erwärmen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad dargestellt, wobei eine Selbsterwärmung zu konstatieren war. Es bildet beim Umkristallisieren dunkelgelbe, lichtempfindliche Kristalle vom Schmelzpunkt 103°. Ein im Dunkeln aufbewahrtes Präparat zerlief nach einiger Zeit zu einer dickschwarzen Masse.

Ein festes, kristallisierbares Hydrazon aus o-Nitrobenzylaceton darzustellen gelang nicht, obwohl dies bezweckende Kondensationsversuche in alkoholischer und eisessigsaurer Lösung vorgenommen wurden.

o-p-Dinitrobenzylaceton,



wurde zuerst aus o-Mononitrobenzylaceton durch Nitrieren mit einem Gemisch gleicher Teile rauchender HNO_3 vom spez.

[1]) Jackson, Ber. 14, 890.

Gew. 1,52 und konzentrierter H_2SO_4 als ein beim Eingießen in Eiswasser nach einiger Zeit fest werdender Körper erhalten. Obwohl der Dinitrokörper in guter, praktisch quantitativ zu nennender Ausbeute entsteht, ist dieses Verfahren unter Umständen ein überaus langwieriges und mühseliges. Die Nitrierung von Benzylaceton führt nämlich nicht immer zu einem ausscheidbaren p-Derivat[1]), und ein Versuch, dieses Gemisch ohne die zeitraubende Trennung und Reinigung direkt weiter zu nitrieren, führte ebenfalls nur zu einer Schmiere, aus der sich nur wenig Dinitrokörper isolieren ließ.

Schließlich stellte ich in größerem Umfange Versuche an, den Dinitrokörper durch direkte Nitrierung von Benzylaceton zu gewinnen. Diese führten zu folgendem Rezept:

10 g Benzylaceton werden tropfenweise in 60 g konzentrierte, auf -18^0 abgekühlte H_2SO_4 eingetragen (ich benutzte hierzu stets eine Saugpipette). Zweckmässig wird natürlich auch das Keton erst durch eine Eiskochsalzmischung auf diese Temperatur gebracht; durch ein in die H_2SO_4 gebrachtes Thermometer darf keine Temperaturerhöhung infolge irgendwelcher Reaktion wahrzunehmen sein. Hierauf wird langsam und besonders am Anfange tropfenweise eine auf -18^0 gekühlte Nitriersäure, durch Vermischen von 15 g rauchender HNO_3 (spez. Gew. = 1,52) mit 50 g rauchender H_2SO_4 (oder auch 20 g rauchende und 30 g konzentrierte H_2SO_4) dargetstellt, zugegeben. Hierbei steigt selbst bei Zugabe weniger Tropfen die Temperatur, die niemals über 0^0 hinausgehen darf, rasch um mehrere Grade. Während des ganzen Prozesses muß die Kältemischung mindestens einmal durch eine frische ersetzt werden. Gegen Ende darf die Nitriersäure rascher zugegeben werden. Schließlich wird das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Es scheidet sich eine erst nur halbfeste Masse, oft auch ein Öl aus, das aber nach etwa 2 Stunden langem Stehen in Eiseskälte fest wird und abgenutscht werden kann. Die Ausbeute ist eine quantitative und der rohe Dinitrokörper durch

[1]) Als ich bei einem solchen, auf keine Art und Weise trennbaren Produkt zwecks Reinigung eine Fraktionierung im Vakuum vornehmen wollte, explodierte schließlich der ganze Kolbeninhalt unter Zurücklassung großer Mengen von Kohle.

einmaliges Umkristallisieren aus etwas verdünntem Alkohol von vorzüglicher Reinheit.

o-p-Dinitrobenzylaceton bildet in reinem Zustande, aus Alkohol umkristallisiert, kleine, schwach gelbe oder auch farblose viereckige Blättchen von rhombischem Habitus; es wurde jedoch auch in langen, massigen Säulchen (bis über 1 cm lang) oder größeren Platten erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 58°. (Das reinste Präparat wies einen sochen von 58°—59° auf.)

Durch Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge geht er mit dunkelroter Farbe in Lösung; beim Verdünnen und Ansäuern scheidet sich ein dunkler, flockiger Niederschlag aus.

N-Bestimmung.

0,2588 g Substanz lieferten 26,20 cm³ N bei 12° und 740 mm [1]) Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_2$:	Gefunden:
N	11,79	11,75 %.

Reduktion von o-p-Dinitrobenzylaceton zu 7-Amidochinaldin.

10 g Dinitrokörper wurden in kleinen Portionen in eine heiße Lösung von konzentrierter HCl und überschüssigem $SnCl_2$ nach und nach eingetragen. Die Reduktionsflüssigkeit erhitzt sich hierbei infolge der großen Reaktionswärme bis zum Sieden. Der Dinitrokörper löst sich leicht und klar mit gelber Farbe auf. Das Reduktionsprodukt scheidet sich in der Kälte nach mehrstündigem Stehen in Form schwefelgelber, kleiner Bättchen aus, deren Menge durch Einleiten von HCl-Gas in die durch Kältemischung gekühlte Mutterlauge vermehrt werden kann. Diese, in H_2O nicht besonders leicht löslichen Blättchen stellen das Sn-Doppelsalz der Base vor, welches beim Versuch, aus siedendem H_2O umzukristallisieren, sich unter Bildung von Chlorhydrat zersetzt, das aus der heiß übersättigten Lösung sehr rasch in Form mikroskopisch feiner Nädelchen von hellgelber Farbe ausfällt. Die wäßrige, konzentrierte Lösung des

[1]) Bei sämtlichen, in dieser Arbeit angeführten N-Analysen wurde der N über Kalilauge aufgefangen (Konzentration 1 : 2½).

Chlorhydrats ist schwach gelb gefärbt, die verdünnte farblos und besitzt eine intensiv grüne Fluoreszenz. Auch in Alkohol löst es sich zu einer stark grün fluoreszierenden Lösung. Durch Zusatz von Alkali verschwindet die grüne Fluorescenz und es tritt die schwach blaue der Base auf. Durch Schütteln mit Äther, in den die Base, wenn auch nicht besonders leicht, übergeht, kann diesem eine prachtvolle, rein amethystblaue Fluoreszenz erteilt werden.

Nur die Salze besitzen also die grüne Fluoreszenz und, da die Base als eine relativ starke zu bezeichnen ist, deren Chlorhydrat durchaus nicht hydrolysiert wird, konnte ich, nachdem ich mich durch Vorversuche überzeugt, daß die grüne Fluoreszenz in neutralem Lackmus gerade noch vorhanden ist, eine Bestimmung seines HCl-Gehaltes durch einfache Titration mit n/10-KOH bis zum Verschwinden der grünen Fluoreszenz ausführen.[1])

Titration des Chlorhydrats mit n/10-KOH.

0,2402 g Substanz verbrauchten, bis zum Verschwinden der grünen Fluoreszenz zugesetzt, 12,25 cm³ n/10-KOH.

Berechnet für Aminotetrahydrochinaldinmonochlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2$, HCl: 12,09 cm³ n/10-KOH.

Berechnet für Aminodihydrochinaldinmonochlorhydrat, $C_{10}H_{12}N_2$, HCl: 12,21 cm³ n/10-KOH.

Berechnet für Aminochinaldinmonochlorhydrat[2]), $C_{10}H_{10}N_2$, HCl: 12,34 cm³ n/10-KOH.

Dieses Chlorhydrat besitzt also nur ein Molekül HCl; es vermag aber noch ein zweites Molekül Salzsäure aufzunehmen, was aus dem Umstande hervorgeht, daß, konzentrierte HCl zu der fluoreszierenden Lösung zugesetzt, die Fluoreszenz ver-

[1]) Das Chlorhydrat ließe sich demnach als Indikator verwenden. Dahinzielende Versuche sind zum Beispiel folgende: gießt man die violettblau fluoreszierende ätherische Lösung der Base in destilliertes H_2O, dann tritt, in schwachem Maße, grüne Fluoreszenz auf, die ich mir als durch aus der Atmosphäre entnommene CO_2 entstanden denke; oder, gießt man die ätherische Lösung der Base auf Filtrierpapier, dann wird dieses grün gefärbt (ebenfalls durch atmosphärische CO_2). [Diese Versuche erinnern an Rosanilin, dessen farblose Lösung, der Luft ausgesetzt, ebenfalls unter Rotfärbung CO_2 aufnimmt.]

[2]) Ein Schluß auf die Zusammensetzung der Base kann aus diesem Resultat nicht gezogen werden.

schwindet; oder, übergießt man festes Chlorhydrat oder Sn-Doppelsalz, — beide sind gelb, — mit konzentrierter HCl, dann werden sie weiß. Auch die stark HCl-haltige Sn-Doppelsalzlösung fluoresziert nicht.

Setzt man zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung des Chlorhydrats konzentriertes Alkali, dann bildet sich ein weißer Niederschlag, die Base, welche nach Abkühlen der durch das Alkalisieren heißgewordenen Lösung kleine, weiße Nädelchen bildet und abgesaugt werden kann.

7-Aminochinaldin ist in heißem H_2O leicht löslich und kann daraus am besten durch mehrfaches Umkristallisieren rein, vom Schmelzp. 148°, erhalten werden. Sie bildet dünne, lange, feine Nädelchen und ist farblos, oder etwas gelblich gefärbt. Beim Umkristallisieren aus, wie mir schien, durch anhängendes Alkali etwas stark verunreinigtem H_2O oxydiert sie sich, der Luft ausgesetzt, etwas und besitzt dann eine rötliche Nuance. In CO_2-haltiger Luft nuanciert sie sich grün. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig und kann so eventuell gereinigt werden. Die ätherische, violettblau fluoreszierende Lösung zeigt, wenn wenig in destilliertes H_2O gegossen, schwach grüne Fluoreszenz (vermutlich Karbonatbildung). Die Base ist unzersetzt flüchtig und kann destilliert werden. Versetzt man die salzsaure Lösung in der Kälte mit $NaNO_2$ und gießt in eine alkalische β-Naphtollösung, dann bildet sich ein tiefdunkles Bordeauxrot, und der Azofarbstoff kann ausgesalzen werden.

Bezüglich des Chlorhydrats sind noch folgende, charakteristische Eigenschaften zu erwähnen.

Erhitzt man etwas auf einem Platin-Blech, dann verflüchtigt sich das Salz ohne Rückstand, einen stark gelben Dampf bildend. Im Reagensglas kann es sublimiert werden; es setzt sich dann in Form kleiner Nädelchen an den kälteren Stellen des Reagensglases an. Auch aus dem Sn-Doppelsalz kann Chlorhydrat sublimiert werden.

In höchst unerwarteter Weise zeigt die Base in Form ihres Chlorhydrats oder Sn-Doppelsalzes die sogenannte Fichtenspahn(Pyrrol-)reaktion. Bringt man etwas Chlorhydrat mit einem Fichtenspahn (oder Fichtensägmehl) und, am besten, konzentrierter HCl zusammen, dann färbt sich der Spahn intensiv karminrot; diese Färbung verschwindet nur wenig beim Aus-

waschen mit H_2O und kann dann durch konzentrierte HCl wieder verstärkt werden. Auch mit etwas starker (nicht konzentrierter) H_2SO_4 oder HNO_3 erfolgt (mit Chlorhydrat), wenn auch weniger gut, Rotfärbung. Daß man es hier wirklich mit der nur beim Pyrrol und dessen Derivaten und Analogen (Indol, Carbazol) beobachteten Reaktion zu tun hat, bewiesen mir Versuche mit Cellulose (Filtrierpapier, Baumwolle) und verschiedenen anderen Holzarten, welche indessen nicht gefärbt wurden.

Die Salze besitzen auch Färbvermögen, wie ein von Herrn Prof. Nietzki mit dem Sn-Doppelsalz und tannierter Baumwolle in dankenswerter Weise angestellter Versuch zeigte. Die Baumwolle wird dabei gelb gefärbt, während die tierische Haut (z. B. Flecken an den Händen) ein leuchtendes, lang anhaftendes Gelbgrün aufweist.

Analysen der Base.

1. 0,1543 g Substanz lieferten 0,4256 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.
2. 0,1722 g Substanz lieferten 0,4763 g CO_2 und 0,1045 g H_2O.
3. 0,1801 g Substanz lieferten 0,4981 g CO_2.

Gefunden:	C	H
1.	75,22	6,83 %
2.	75,44	6,80 „
3.	75,43	— „.

Es berechnet sich für die Formeln:

$C_{10}H_{14}N_2$ (Tetrahydro-)	$C_{10}H_{12}N_2$ (Dihydro-)	$C_{10}H_{10}N_2$ (Aminochinaldin)
C = 73,97 %	C = 74,90 %	C = 75,86 %
H = 8,71 „	H = 7,56 „	H = 6,38 „.

Für die gefundenen Mittelwerte C = 75,43 % und H = 6,81 % ergibt sich für C in bezug auf die Formel eines Aminochinaldins ein Minus von 0,43 %, für H ein Plus von 0,43 %.

N-Bestimmungen der Base.

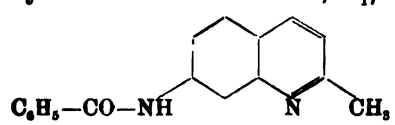
1. 0,1768 g Substanz ergaben 28,80 cm^3 N bei 21,5° und 737 mm Druck.
2. 0,1962 g Substanz ergaben 30,80 cm^3 N bei 22° und 739 mm Druck.

Gefunden:	N	1. 17,98 %
		2. 17,34 „.

Berechnet für Tetrahydroaminochinaldin	N = 17,31 %
Berechnet für Dihydroaminochinaldin	N = 17,53 „
Berechnet für Aminochinaldin	N = 17,75 „.

Auch der hohe N-Gehalt (Nr. 1) deutet auf das Vorliegen eines nicht hydrierten Aminochinaldins. Nachtragend bezüglich der Gewinnung der Base oder des Chlorhydrats in größeren Mengen sei bemerkt, daß die direkte Entzinnung der Reduktionsflüssigkeit des Dinitrokörpers mit H_2S hinsichtlich der Ausbeute wohl die rationellste Methode, aber auch ebenso unangenehmste Methode darstellt. Durch Einleiten von HCl-Gas bei -15^0 kann nur ein Teil des Sn-Doppelsalzes ausgefällt und so von überschüssigen Zinnchloriden getrennt werden. Ich verfuhr deshalb der Einfachheit wegen stets so, daß ich durch Abdampfen der überschüssigen Salzsäure die Reduktionsflüssigkeit auf ein möglichst geringes Volumen brachte, hierauf auf viel Eis goß und nach etwa stundenlangem Stehen das ausgefallene Sn-Doppelsalz durch die Nutsche abfiltrierte, das durch H_2S nunmehr mit Leichtigkeit entzinnt wurde. — Durch Eintragen der möglichst eingedampften Reduktionsflüssigkeit in überschüssiges, konzentriertes Alkali und Abblasen der Base mit H_2O-Dampf oxydiert sich diese zum Teil und zurückbleibt eine tief bordeauxrotgefärbte Lösung.

Benzoyl-7-Aminochinaldin, $C_{17}H_{14}N_2O$,



durch Benzoylieren der fein pulverisierten, mit 10 prozent. Natronlauge zu einer Emulsion geschüttelten, freien Base mit Benzoylchlorid unter guter Kühlung dargestellt, bildet, aus etwas verdünntem Alkohol umkristallisiert, kleine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 172^0—173^0.

Die salzsaure, wäßrige Lösung fluoresziert blau (mit einem Stich ins Violette).

I. 0,2244 g Substanz ergaben 0,6029 g CO_2 und 0,1251 g H_2O.
II. 0,1764 g Substanz ergaben 0,4714 g CO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$:		C = 77,80 % H = 5,39 „
Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O + H_2O$:		C = 72,79 „ H = 5,77 „.
Gefunden:	I. C 73,27 % II. C 72,88 „	H 6,24 % H — „.

Kristallwasserbestimmung. 0,1719 g Substanz verloren bei 100° im Trockenschrank 0,0114 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O$ + 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O	6,43	6,63 %.

Der Schmelzpunkt des bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates ist ebenfalls 174°.

N-Bestimmung. I. 0,2133 g Substanz lieferten 19,6 cm^3 N bei 22° und 740 mm Druck.

II. 0,1418 g Substanz lieferten 18,2 cm^3 N bei 22° und 745 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$ + 1 aq.: N = 10,20 %
Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$: N = 10,71 „.

Gefunden: I. N = 10,14 %
II. N = 10,35 „.

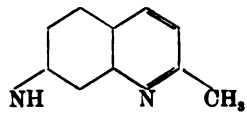
Acetyl-7-Aminochinaldin, $C_{12}H_{12}N_2O$.

Wurde erhalten durch Eintragen von 2 g Base in ein Gemisch von 3,5 g Essigsäureanhydrid und 2 g Na-Acetat; unter Wärmeentwickelung löst sich dieselbe. Es wurde nach ca. 1 Stunde mit kleiner Flamme auf dem Drahtnetz erwärmt, hierauf abgekühlt, durch NaOH alkalisiert und durch Aufkochen mit Essigester das Acetylderivat bis zur Erschöpfung extrahiert. Nach teilweisem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierten in der Kälte lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 192° aus. In Äther und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Benzol, Ligroin, Petroläther usw. ist es relativ schwer löslich, leicht löslich in Alkolol, aus welchem es, wenn gelöst, durch Zusatz von Äther umkristallisiert werden kann. So erhaltene Kristalle besaßen die Form kleiner Säulchen von quadratischem Querschnitt, und waren an den beiden Enden, zum Teil auch ganz ausgehöhlt. Die Oberfläche der Kristalle ist rauh, besitzt infolgedessen keinen (oder nur wenig) Glanz. [Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei der, während längerer Zeit sich selbst überlassenen Kristallisation sich erst eine mit jener dimorphe Modifikation ausgeschieden hat, auf welcher sich später während der Umwandlung die bei gewöhnlicher Temperatur stabilere Form abgelagert hat, wobei die labile, erst ausgeschiedene und leichter lösliche Form wieder verschwand (Perimorphose, bei dimorphen Kristallen)].

Das Acetylderivat löst sich in Säuren mit blauer Fluoreszenz, welche durch Alkali wieder verschwindet. Mit konzentrierter HCl übergossen zeigt es Fichtenspahnreaktion.

I. 0,2029 g Substanz ergaben 0,5825 g CO_2 und 0,1152 g H_2O.
II. 0,1940 g Substanz ergaben 0,5072 g CO_2 und 0,1100 g H_2O.

Gefunden: I. C = 71,59 % II. C = 71,30 %
H = 6,31 „ H = 6,29 „.

Berechnet für die Formel  , $C_{12}H_{12}N_2O$:

C = 71,92 % H = 6,05 %.

N-Bestimmung.

0,2877 g Substanz lieferten 37,20 cm³ N bei 22° und 740 mm Druck.

	Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
N	14,02	14,29 %.

Pikrat der Base.

Die beiden Komponenten, Base und Pikrinsäure, wurden im Verhältnis ihrer Molekulargewichte je in heißem Alkohol gelöst und miteinander vereinigt. Der hierbei in der Wärme sofort ausfallende, fein kristallinische, sattgelbe Niederschlag wurde abgenutscht und mehrfach aus heißem Alkohol umkristallisiert. Er bildet bis $^1/_2$ cm lange, gelbe Nädelchen mit etwas blauem Flächenreflexe; in Alkohol nicht besonders leicht löslich; die stark mit H_2O verdünnte gelbe alkoholische Lösung fluoresziert grün. Schmilzt bei 213°—214° unter Bräunung.

N-Bestimmung.

0,2800 g Substanz lieferten 45,40 cm³ N bei 22° und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$, $C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N = 18,12	18,07 %.

Durch weitere Versuche, wie Diazotieren und Verkochen der verdünnten, schwefelsauren, wäßrigen Lösung zum entsprechenden, in der Literatur schon beschriebenen Phenol (7-Oxychinaldin), lag mir vor allem daran, die Konstitution meiner Base noch sicherzustellen. Die Base ließ sich zwar durch Natriumnitrit diazotieren, wobei starke Rotfärbung auf-

trat, — beim darauffolgenden Erhitzen auf dem Wasserbad war jedoch nur eine relativ geringe N-Entwickelung zu bemerken, die durch Zusatz von auf nassem Wege niedergeschlagenem Zn-Pulver etwas verstärkt werden konnte. Das durch Extraktion mit etwas starker Natronlauge und Wiederausfällen durch eingeleitete CO_2 entstandene, braunrot gefärbte Produkt war in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in H_2O, unlöslichlich und scheint demnach ein durch sofortige Kondensation des Diazokörpers mit eben entstandenem Oxychinaldin resultierender Oxyazokörper zu sein. Daß eine solche Kondensation auch in saurer Lösung einzutreten vermag, ist auch schon beobachtet worden. Löslich ist dieser Azokörper als Chinaldinderivat in Säuren, und zwar unter starker Rotfärbung; ebenso in konzentrierter H_2SO_4 mit eben genannter Farbe, des weiteren natürlich auch in kaustischen Alkalien und daraus durch CO_2 wieder abscheidbar.

Die Fortführung und Anstellung weiterer, in theoretischer Hinsicht wichtiger Versuche mußte wegen Semesterschluß eingestellt werden.

Die Untersuchung wird nicht weiter geführt.

Basel, Dezember 1904.

Bemerkungen über die quantitative Bestimmung des Tellurs nach G. Frerichs;

von

A. Gutbier und **W. Wagenknecht.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.)

Vor ungefähr 2 Jahren hat Herr G. Frerichs[1]) über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Tellurs berichtet, welche auf der gleichzeitigen Verwendung von Jodkalium und schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure beruht.

Da wir zu der gleichen Zeit mit einer vergleichenden

[1]) Dies. Journ. [2] **66**, 261.

Untersuchung über die verschiedenen Bestimmungsmethoden des Tellurs beschäftigt waren, haben wir das Verfahren des Herrn G. Frerichs ebenfalls ausprobiert.

Unter genauester Beobachtung der von dem Verfasser gegebenen Vorschriften und unter Verwendung eines äußerst reinen Präparates von Tellurdioxyd gelangten wir zu folgenden Analysenresultaten:

Angewandt g TeO_2	Gefunden g Te	Gefunden % Te	Berechnet % Te
1. 0,2029	0,1791	88,20	79,95
2. 0,2198	0,1843	83,80	79,95
3. 0,2708	0,2249	83,00	79,95
4. 0,2316	0,1918	82,80	79,95
5. 0,2873	0,2472	86,04	79,95
6. 0,3138	0,2648	84,40	79,95
7. 0,2528	0,2145	84,80	79,95
8. 0,2787	0,2337	83,80	79,95
9. 0,1599	0,1334	83,42	79,95
10. 0,3026	0,2590	85,60	79,95
11. 0,4121	0,3679	89,28	79,95
12. 0,2631	0,2289	87,00	79,95

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, zeigen die nach der von Herrn G. Frerichs vorgeschlagenen Methode erhaltenen Werte nicht die geringste Überstimmung unter sich oder mit dem für Tellurdioxyd berechneten Werte; da unser Tellurdioxyd tadellos rein war und nach anderen Methoden ausgezeichnete Resultate lieferte, haben wir die einzelnen erhaltenen Niederschläge etwas genauer untersucht.

Alle Niederschläge waren frei von Tellurdioxyd und auch frei von Kalium, enthielten dagegen Jod, welches sich auch durch stundenlang fortgesetztes systematisches Auswaschen nicht vollständig entfernen ließ.

Dem Tellurniederschlage ist also stets — aber in wechselnden Mengen, je nach der Quantität des angewandten Jodkaliums — Tellurtetrajodid beigemengt und so zeigt sich denn die große Affinität des Jodes zum Tellur, über welche A. Gutbier und F. Flury bereits berichtet haben[1]), auch in diesem Falle wieder sehr deutlich.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 108.

Da sich die Bildung von Tellurtetrajodid unter keinen Umständen vermeiden läßt, sind quantitative Bestimmungen des Tellurs nach der Methode des Herrn G. Frerichs unausführbar.

Wir möchten nicht verfehlen noch mitzuteilen, daß wir die Resultate unserer Untersuchungen bereits im Juni 1903 Herrn G. Frerichs ausführlich mitgeteilt haben; derselbe hat hierauf eine erneute Untersuchung ausgeführt, welche unsere Ergebnisse durchaus bestätigt hat, und hat uns mitgeteilt, daß er demnächst eine Berichtigung seiner Angaben in dem Journal für praktische Chemie erscheinen lassen würde. Nachdem dies aber nach Verlauf von $1\,^1/_2$ Jahren bis heute noch nicht geschehen ist, können wir mit der obigen kurzen Mitteilung nicht mehr zurückstehen.

Erlangen, am 5. Dezember 1904.

Berichtigung;

von

Ferd. Henrich.

Vor Kurzem habe ich in dieser Zeitschrift[1]) Arbeiten über zwei Modifikationen von Nitrosoresorcinmonoalkyläthern veröffentlicht. Auf Seite 318 und 337 hatte ich mich darin auf eine Äußerung bezogen, die Herr Prof. Wegscheider über diesen Gegenstand auf der Naturforscherversammlung in Kassel getan hatte. Wie mir Herr Prof. Wegscheider brieflich mitteilte, habe ich seine Äußerung mißverstanden. A. a. O. war unter Bezugnahme auf Wegscheiders Bemerkung mitgeteilt worden, daß die Eigenschaften der beiden Modifikationen sich mit der Theorie bei monotropen Körpern nicht in Einklang bringen lassen. Wegscheider hatte sich aber dahin geäußert, daß nichts vorliegt, was das Auftreten von Monotropie unmöglich machen, aber auch nichts, was sie beweisen würde. Der Vorzug der Annahme einer Strukturverschiedenheit beider Modifikationen schien Wegscheider schon damals darin zu liegen, daß sie die Verschiedenheit der Farbe in verschiedenen Lösungsmitteln, die Übereinstimmung der einen Farbe mit der der Nitrosokörper usw. erklärt.

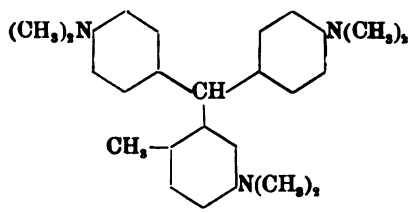
[1]) 70, 313.

Über den Einfluß der Stellung von Methyl- und Nitro-Gruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbcharakter der Triphenylmethanfarbstoffe;

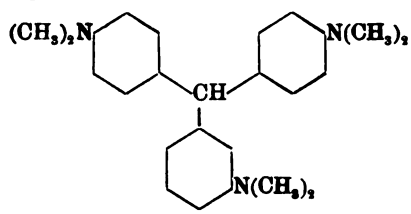
von

Fritz Reitzenstein und **Otto Runge.**

Durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethyl-p-toluidin in konzentrierter Schwefelsäure stellten Traumann und Reitzenstein[1]) die Leukobase:



her, welche bei der Oxydation ein sehr reines Blaugrün lieferte. Eine Verbindung von der Konstitution:



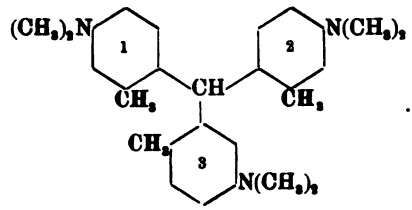
ist von Otto Fischer und Ziegler[2]) beschrieben; diese gibt bei der Oxydation ein Dunkelgrün. Der Einfluß einer zum Fundamentalkohlenstoff orthoständigen Methylgruppe ist somit klar gegeben und besteht im Hinüberziehen des Farbtons von Grün nach Blau. Gleichzeitig gewinnen im angeführten Beispiel Intensität und Reinheit des Farbstoffes.

Wir legten uns nun die Frage vor, wie zwei weitere, zum Methankohlenstoff orthoständige Methylgruppen, auf die Kerne 1 und 2 verteilt, auf den Farbcharakter einwirken würden:

---

[1]) D. R. P. 149322.

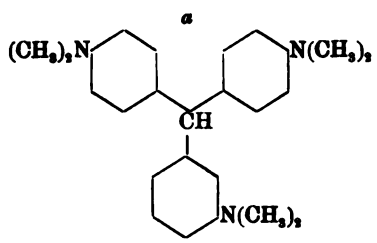
[2]) O. Fischer u. Ziegler, Ber. 13, 673.



Eine derartig konstituierte Leukobase sollte ein besonders farbkräftiges Blaugrün mit nach Blau gezogenem Ton erwarten lassen. Diese Erwartung erfüllte sich nicht. Es resultierte eine schwach blaugrüne Farbstofflösung und es mußte sich notwendigerweise die Frage aufdrängen, wodurch diese Schädigung der Nuance zustande gekommen.

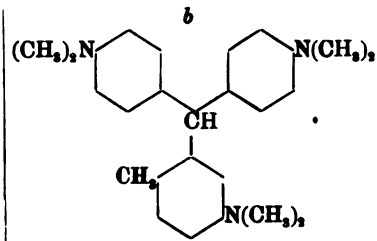
Tab. 1.

a



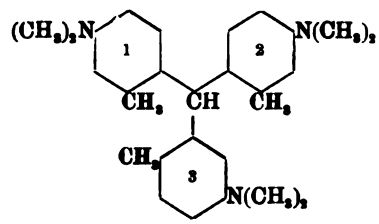
Dunkelgrün

b



intensives Blaugrün

c



schwaches Blaugrün.

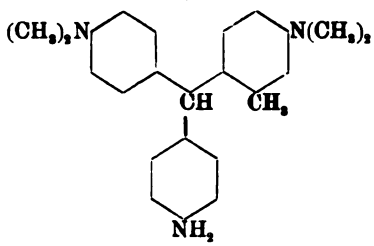
Das Hinzutreten zweier weiterer Methylgruppen (Tab. 1 *b* u. *c*) hat eine unverkennbare Schädigung der Intensität im Gefolge.

Bevor wir auf die Frage nach der Ursache der Schädigung durch den Eintritt weiterer orthoständiger Methylgruppen näher eingehen, wollen wir die durch die Literatur bekannten Beispiele zur Betrachtung heranziehen, die den Einfluß orthoständiger Methylgruppen illustrieren.

Noelting ist im Verein mit seinen Schülern diesen Fragen in eingehender Weise näher getreten und zu einer Reihe wichtiger Resultate geführt worden. Er fand, daß Triamidotriphenylmethanderivate, in welchen eine Methylgruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff und folglich in Metastellung zu einer Amidogruppe steht, sich durch Oxydationsmittel in Farbstoffe überführen lassen[1]), und daß die Metastellen in einem der drei Benzolkerne des Triamidotriphenylcarbinols durch Methylgruppen besetzt sein können, ohne daß deshalb der Farbcharakter beeinträchtigt oder sogar stark in der Nuance beeinflußt wird.[2])

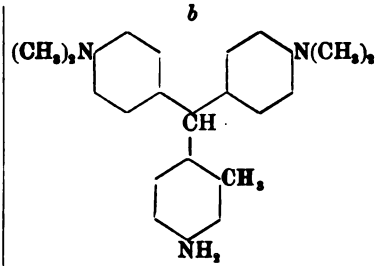
Tab. 2.

a



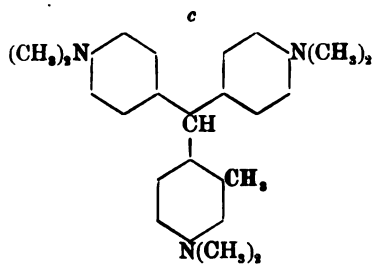
Violett (dem Methylviolett nahestehend

b



Blau

c



Violett.

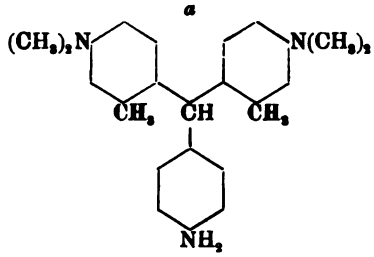
Früher bereits hat Kock[3]) unter Otto Fischers Leitung ein Tetramethyltriamidophenylditolylmethan (Tab. 3 *a*) dargestellt,

[1]) Noelting, Ber. 22, 2573.
[2]) Noelting, Ber. 22, 2580.
[3]) Kock, Ber. 20, 1562.

und Noelting[1]) erhielt nach dem gleichen Verfahren die Meta- und Orthoverbindung:

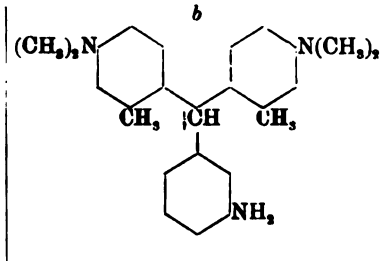
Tab. 3.

a



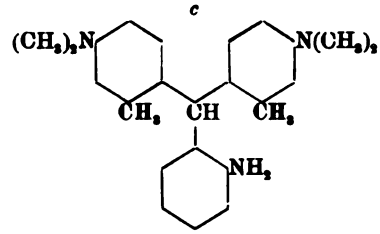
stumpfes Violett

b



erdiges Hellgrün

c

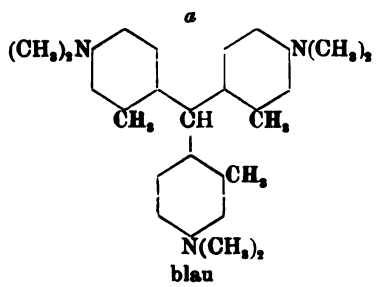


stumpfes Grünblau.

Auf Grund der Resultate, die Noelting selbst gewonnen, sowie der von O. Fischer (Kock) angeführten, suchte Noelting Triphenylmethanderivate zu erhalten, in welchen in allen drei Kernen der Wasserstoff in Metastellung zur Amidogruppe und folglich in Ortho zum Fundamentalkohlenstoff durch Methyl substituiert wäre:

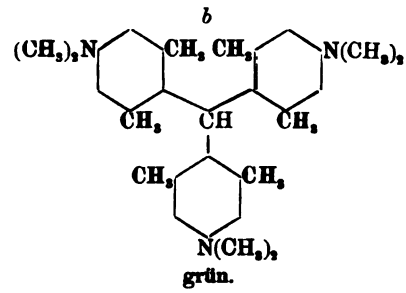
Tab. 4.

a



blau

b

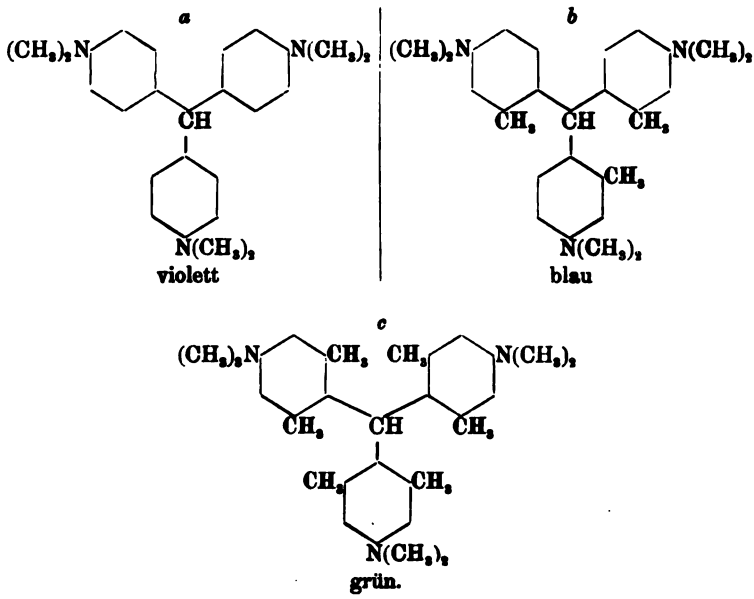


grün.

[1]) Noelting, Ber. 24, 538.

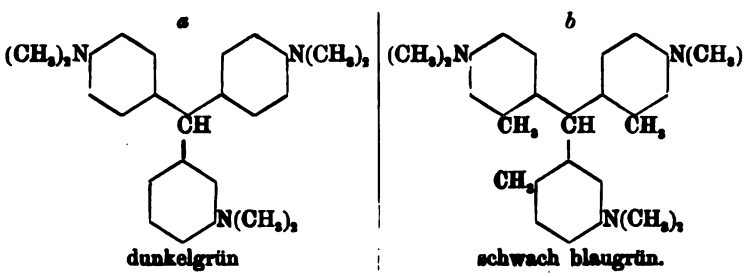
Das Ergebnis der Untersuchung war, daß drei Methylgruppen in Metastellung zur Amidogruppe das violette Hexamethylrosanilin in ein Blau, sechs dagegen in ein Grün überführen:

Tab. 5.



In ähnlicher Weise konnte erwartet werden, daß von der O. Fischer-Zieglerschen Verbindung (Tab. 6*a*) ausgehend, durch Eintritt dreier orthoständiger Methylgruppen (Tab. 6*b*) die Nuance von dunkelgrün stark nach blau verschoben wird:

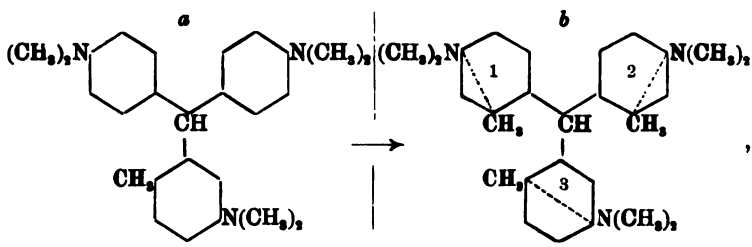
Tab. 6.



Die Wirkung der drei orthoständigen Methylgruppen ist indessen so, daß nur eine sehr schwach blaugrüne Nuance zustande kommt, (im Vergleich zu der von Traumann und Reitzenstein erhaltenen Verbindung s. Tab. 1 *b*) und daß der ganze Farbcharakter geschwächt erscheint.

Sucht man nach dem Grund, der zur Schwächung der Intensität von *a* zu *b* (Tab. 7) führt:

Tab. 7.



so könnte man denselben auf die Sonderstellung des Methyls im Kern 3 schieben. Dieses Methyl nimmt zur Dimethylamidogruppe Parastellung ein (gestrichelte Linie), während die beiden anderen Methylgruppen in Metastellung (punktierte Linien in den Kernen 1 und 2) zu ihren Dimethylamidogruppen stehen. Die Intensitätsschwächung ließe sich so auf ein Zusammenwirken zweier Systeme zurückführen, nämlich eines Systems „Methyl-m-dimethylamido“ und eines solchen „Methyl-p-dimethylamido“, wo die Wirkung des ersteren die überwiegende wäre.

Diese Anschauung läßt sich in Folgendem begründen:

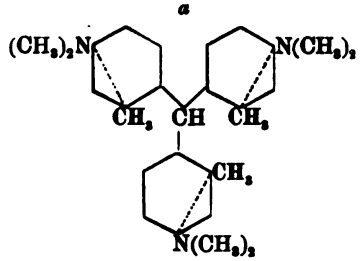
Hexamethyltriamidotritolylmethan[1]) (Tab. 8 *a*) gibt oxydiert ein Hellblau ohne besondere Intensität. Hexamethyltriamidodiphenyltolylmethan (Tab. 8 *b*) gibt bei der Oxydation ein kräftiges Violett. Die Intensität hat beim Vergleich von a und *b* durch das Mehr zweier Methylgruppen sicher nicht gewonnen. Immerhin wäre *a* (Tab. 8) noch ein brauchbarer

[1]) Noelting, Ber. 24, 561.

Farbstoff. In letzterem haben wir die drei gleichen Systeme „Methyl-m-dimethylamido", während in der von uns dargestellten Verbindung *c* (Tab. 8) zwei Systeme „Methyl-m-" und ein System „Methyl-p-dimethylamido" zu konstatieren sind. In beiden Systemen sind wohl die drei Methylgruppen in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff, eine nimmt jedoch bezüglich einer Dimethylamidogruppe eine Sonderstellung (para) ein:

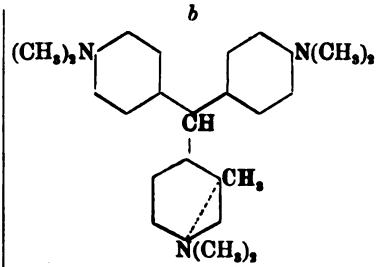
Tab. 8.

a



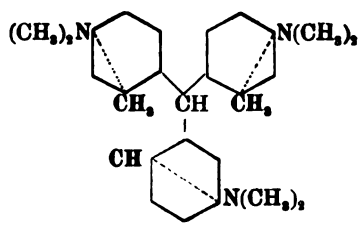
hellblau (ohne besondere Intensität)

b



kräftiges Violett

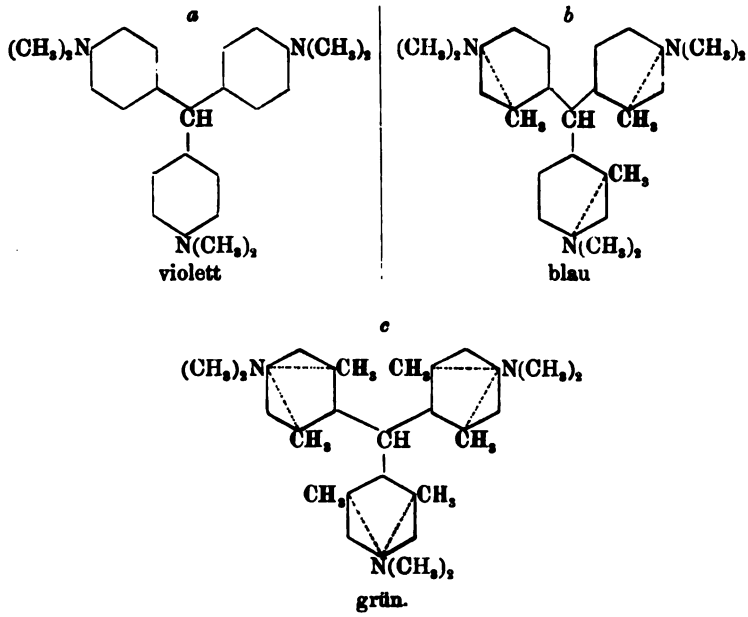
c



schwaches Blaugrün.

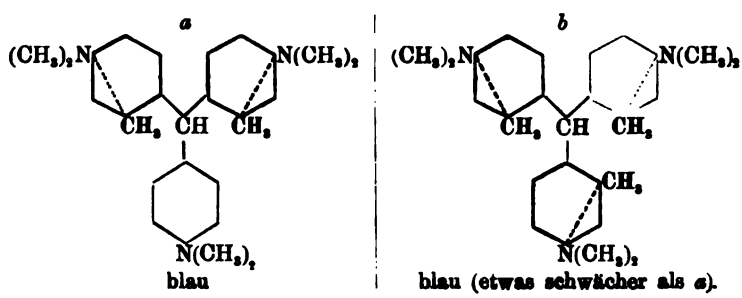
Das von Noelting hergestellte Hexamethyltriamidotrixylylmethan (Tab. 9 *c*) schmiegt sich dem eben Gesagten an. Die sechs zum Fundamentalkohlenstoff in Orthostellung befindlichen Methylgruppen sind auf die sechs gleichen Systeme „Methyl-m-dimethylamido" verteilt. Mit der steigenden Zahl solcher Metasysteme geht ein Rückgang der Farbe von Violett über Blau nach Grün Hand in Hand.

Tab. 9.



Von all den aus dem Tetramethyldiamidoditolylhydrol gewonnenen und zur Oxydation gebrachten Leukobasen zeigen nur zwei wirklichen Farbcharakter, nämlich die Kondensationsprodukte des Tolylhydrols mit Dimethylanilin und Dimethyl-m-toluidin und in diesen kommen zwei bezw. drei gleiche Metasysteme vor. (Tab. 10 *a* u. *b*).

Tab. 10.



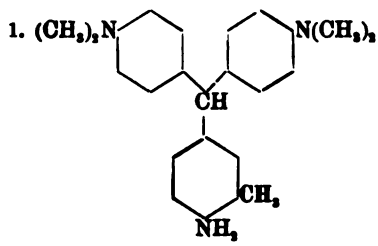
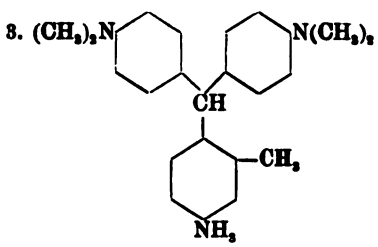
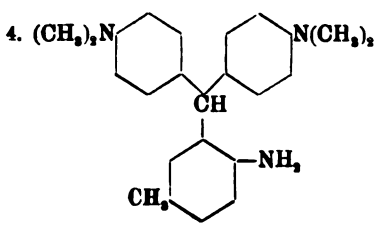
Das auf eine Schädigung des Farbcharakters hinweisende Resultat bei der Kondensation des Tolylhydrols mit Dimethyl-p-toluidin in Schwefelsäure veranlaßte uns, die Untersuchung auf eine ganze Reihe von Aminen auszudehnen und die dadurch erzielten Färbungen den aus dem Tetramethyldiamidobenzhydrol mit den gleichen Aminen erzeugten gegenüber zu stellen. Wohl wurden mit dem Tetramethyldiamidobenzhydrol früher schon verschiedene Kondensationen ausgeführt, dieselben erfreuen sich jedoch nur einer notdürftigen oder gar keiner Beschreibung, da die entsprechenden Leukobasen meist nur als Mittel zum Zweck, zur Darstellung von Farbstoffen dienten.

Die beifolgende Tabelle 11 gibt eine Übersicht der zur Ausführung gelangten Kondensationen in Salzsäure und Schwefelsäure nebst den hauptsächlichsten Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen. Die von uns neu dargestellten Leukokörper sind mit einem Stern bezeichnet, bei den bereits erwähnten findet sich die Literaturangabe.

Anmerkung. Sämtliche Ausfärbungen wurden mit 1 prozent. Farbstofflösungen hergestellt, um einen genauen Maßstab für die Intensität zu erhalten. Die Oxydation der Leukobasen wurde unter Anwendung von Bleisuperoxyd ausgeführt; vielfach wurde jedoch daneben noch mit Chloranil oxydiert, ohne zu anderen Resultaten zu gelangen. Der Dissertation von Runge sind Farbtafeln beigegeben.

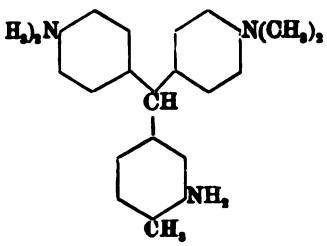
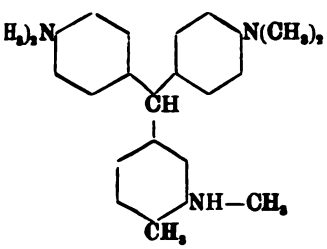
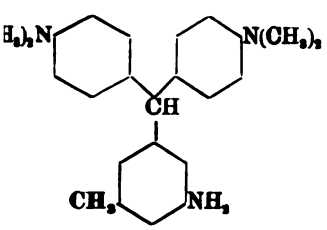
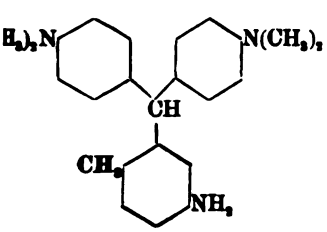
Tab. 11 *α*.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lite
1. 	Hydrol + o-Toluidin in HCl	Weiße Kristalle Schmelzp. 141°—143°	intensiv violett	D. 270 96
—	—	—	—	
3. 	Hydrol + m-Toluidin in Salzsäure	weißes, etwas blaustichiges Pulver Schmelzp. 224°—225°	blau	Rie Diss. 18 8.
4. 	Hydrol + p-Toluidin in Salzsäure	Nadeln, Schmelzp. 180° Farblose Blättchen Schmelzp. 187,5°	blau (stumpf)	No Ber 31 A Bae v.Vi 36.

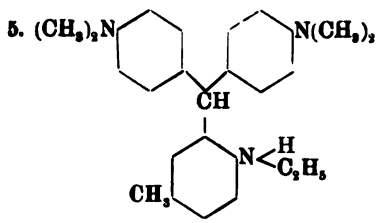
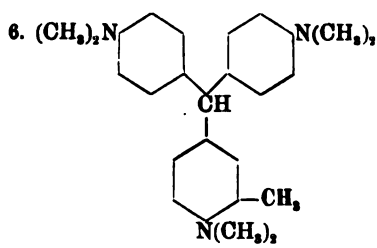
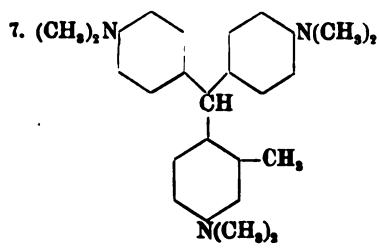
Tab. 11 β.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Hydrol + o-Toluidin in konz. Schwefelsäure	teerartige Konsistenz	intensiv grün	D. R. P. 109664
	Hydrol + Monomethyl-o-Toluidin in konz. Schwefelsäure	hellblaues Pulver	helles Grün	*)
	Hydroxyl + m-Toluidin in Schwefelsäure	bläuliches Pulver	blau	*)
	Hydroxyl + p-Toluidin in Schwefelsäure	weiße Nadeln Schmelzp. 160°	blaugrün	Noelting Ber. 24, 3127

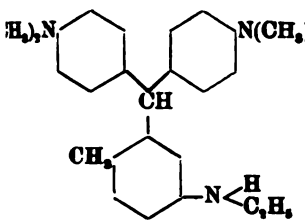
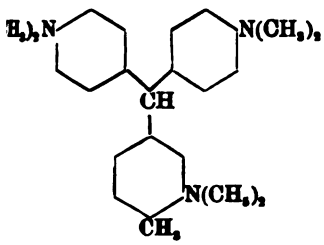
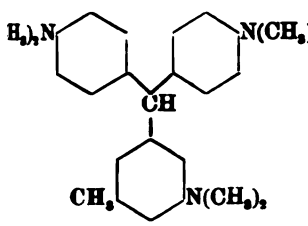
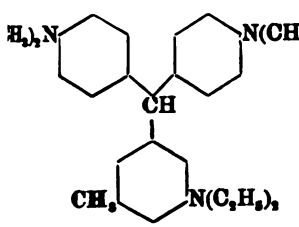
Tab. 11 *α*.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lit
5. 	Monoäthyl-p-Toluidin und Hydrol in Salzsäure	weißes Pulver	blau (stumpf)	
6. 	Hydrol + Dimethyl-o-toluidin	hellblaues Pulver	violett	D. 2' erv
7. 	Hydrol + Dimethyl-m-toluidin Kondens. von Orthoameisensäureäther u. Dimethyl-m-toluidin	weiße Nadeln Schmelzp. 190°—191° aus Alkohol kristallisiert	blau	Nö Be
8. —	—	—	—	

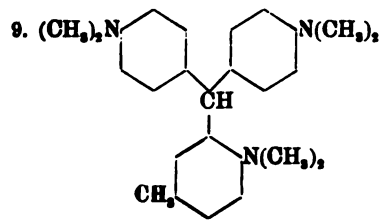
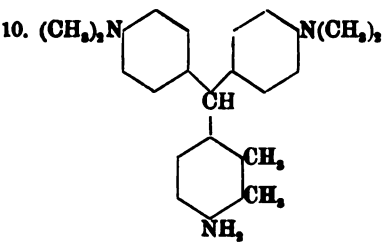
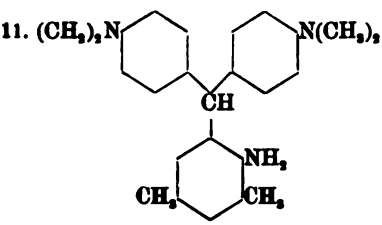
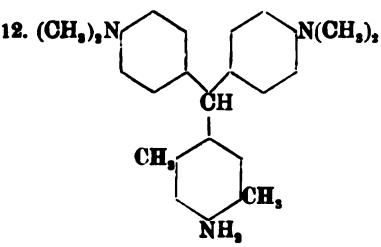
Tab. 11 β.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Hydrol + Monäthyl-p-toluidin in Schwefelsäure	hellblaues Pulver	blaugrün	*)
	Hydrol + Dimethyl-o-toluidin	grünes Pulver, aus abs. Alkohol umkristallisiert	grün	*) D. R. P. 27032
	Hydrol + Dimethyl-m-toluidin	grüne Flocken	reines Blau	*)
	Hydrol + Diäthyl-m-toluidin	braunes Pulver	intensives Blau	*)

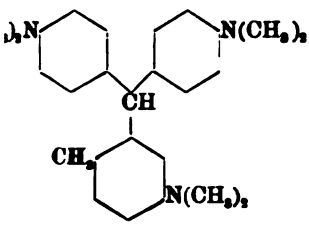
Tab. 11 α.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lit
9. 	Hydrol + Dimethyl-p-toluidin	weißes Pulver, das bald teerartige Konsistenz annimmt	blau	
10. 	Hydrol + ic. o-Xylidin	warzig gruppierte Kriställchen. Schmlzp. 168° (schmilzt nach vorhergehender Zersetzg.). Ziemlich lösl. in Alkohol. Aus Benzol u. Ligroïn umkristallisiert	blau	C.R a. a. P. ling Base S
11. 	Hydrol + m-Xylidin	Schmelzp. 145°, hellblaues Pulver	blau (mit erdigem Ton)	Nö Be 3
12. 	Hydrol + p-Xylidin	glänzende Kriställchen. Schmelzp. 192°.	violettblau	C.R a. a.

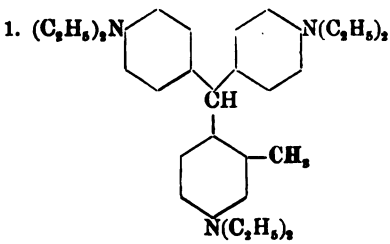
Tab. 11 β.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

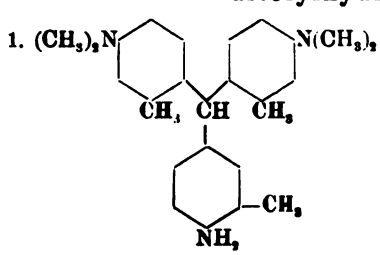
Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Hydrol + Dimethyl-p-toluidin	—	—	*) D. R. P. 149322 Nölting Ber. 24, 3139
	Hydrol + p-Toluidin u. die Leukobase methyliert	weiße Blättchen, Schmelzp. 100° (ca.)	blaugrün	
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

Tab. 12 α.

Kondensationen mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

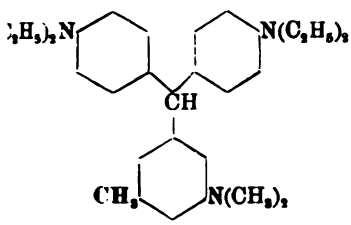
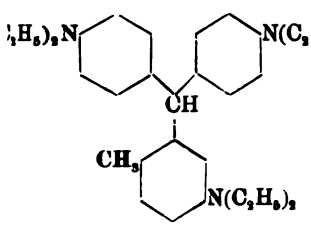
	Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lit
1.		Tetraäthyldiamidobenzhydrol + Diäthyl-m-toluidin	brauner Körper	intensives Blau	
2.	—	—	—	—	
3.	—	—	—	—	

Tab. 13 α. Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in Salzsäure.

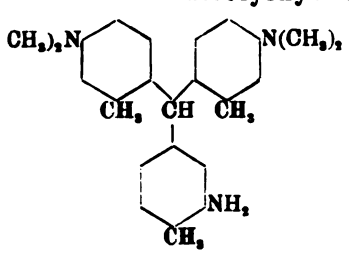
1.		Tolylhydrol u. o-Toluidin	In Benzol gelöst u. mit Ligroïn gefällt. Schmelzp. nicht scharf	schwach blau	

Tab. 12 β.

Kondensationen mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

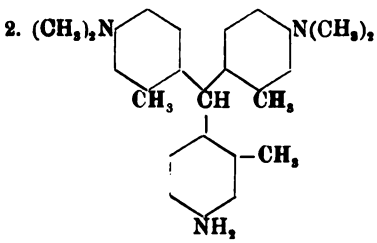
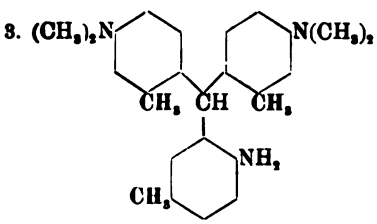
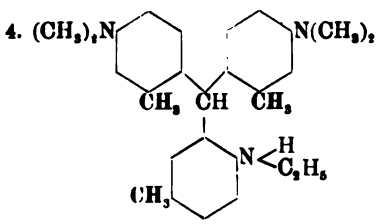
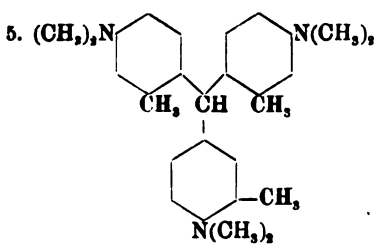
Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
—	—	—	—	—
	Tetraäthyldiamidobenzhydrol + Dimethyl-m-toluidin	—	blau	*)
	Tetraäthyldiamidobenzhydrol + Diäthyl-p-toluidin	—	blau	*)

Tab. 13 β. Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in konz. Schwefelsäure.

	Tolylhydrol + o-Toluidin	In Benzol gelöst, mit Ligroïn gefällt. Schmelzp. 120°	schwach blaugrün	*)

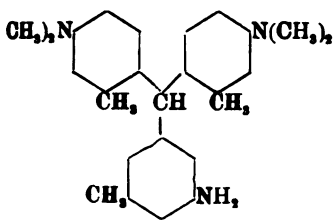
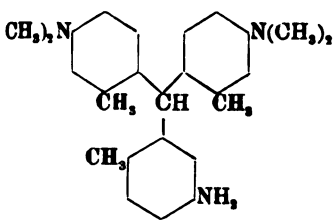
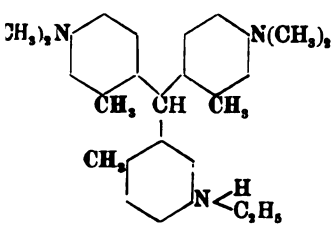
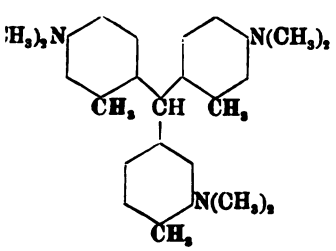
Tab. 13 α. (Fortsetzung.)

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lite
2. 	Tolylhydrol + m-Toluidin in Cl	mit Benzol u. Ligroïn gereinigt. Schmelzp. 115°.	schwach blaugrün	*
	Orthoameisensäureäther und Dimethyl-m-Toluidin			Nölt Ber. 5(
3. 	Tolylhydrol + p-Toluidin	mit Benzol und Ligroïn gereinigt. Schmelzp. nicht scharf. Sintert bei 62°	schwach grünblau	*
4. 	Tolylhydrol + Monäthyl-p-toluidin	Lösen in Benzol, Fällen mit Ligroïn	schwach blaugrün	*
5. 	Tolylhydrol + Dimethyl-o-toluidin	aus Alkohol in weißen Flocken	blau (schwach)	*

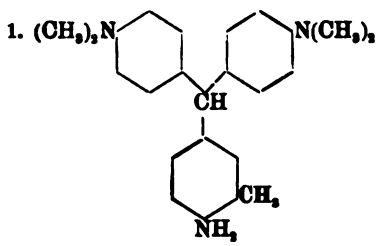
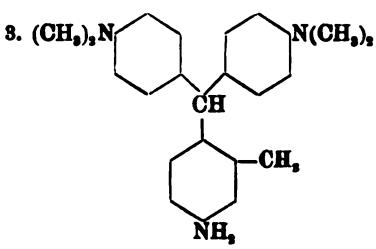
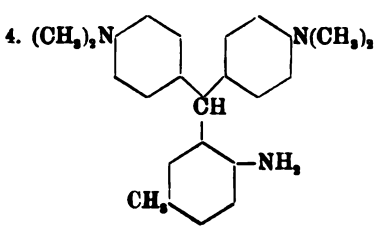
Tab. 13 β. (Fortsetzung.)

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in konz. Schwefelsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Tolylhydrol + m-Toluidin	durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt	schwach blau	*)
	Tolylhydrol + p-Toluidin	mit Benzol u. Ligroïn zu reinigen	schwach grün	*)
	Tolylhydrol + Monäthyl-p-toluidin	Reinigung durch Umlösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak	schwach grün	*)
	Tolylhydrol + Dimethyl-o-toluidin	Benzollösung mit Ligroïn gefällt. Schmelzp. nicht scharf. Sintert bei 98°	schwach grün	*)

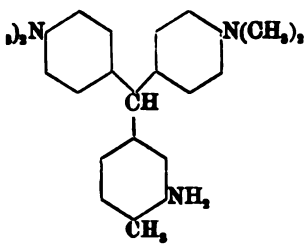
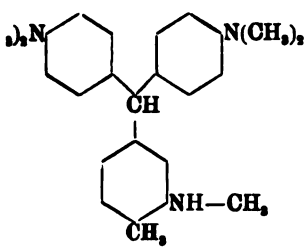
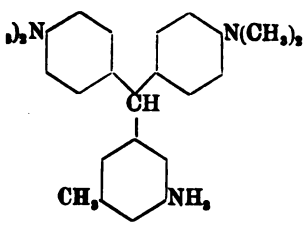
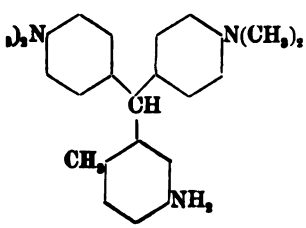
Tab. 11 *α*.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lit
1. 	Hydrol + o-Toluidin in HCl	Weiße Kristalle Schmelzp. 141°—148°	intensiv violett	D. 27(9(
—	—	—	—	
3. 	Hydrol + m-Toluidin in Salzsäure	weißes, etwas blaustichiges Pulver Schmelzp. 224°—225°	blau	Ri(Diss 1(S
4. 	Hydrol + p-Toluidin in Salzsäure	Nadeln, Schmelzp. 180° Farblose Blättchen Schmelzp. 187,5°	blau (stumpf)	No(Be 8 A Bae v.Vi 86.

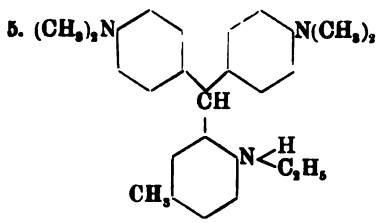
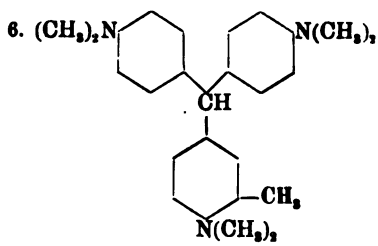
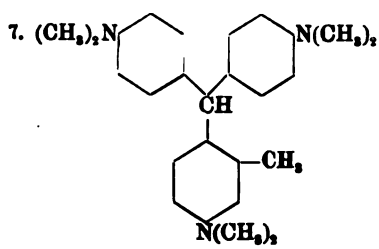
Tab. 11 β.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Hydrol + o-Toluidin in konz. Schwefelsäure	teerartige Konsistenz	intensiv grün	D. R. P. 109664
	Hydrol + Monomethyl-o-Toluidin in konz. Schwefelsäure	hellblaues Pulver	helles Grün	*)
	Hydroxyl + m-Toluidin in Schwefelsäure	bläuliches Pulver	blau	*)
	Hydroxyl + p-Toluidin in Schwefelsäure	weiße Nadeln Schmelzp. 160°	blaugrün	Noelting Ber. 24, 3127

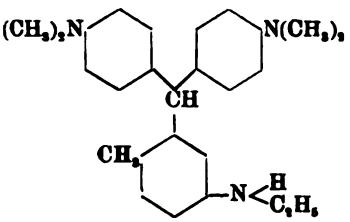
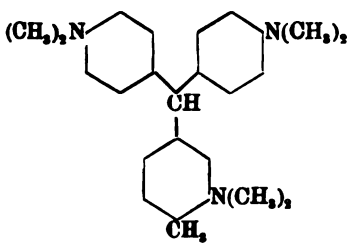
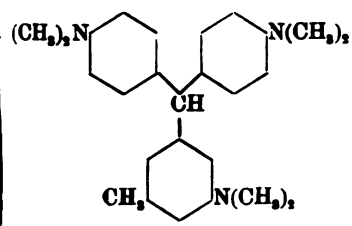
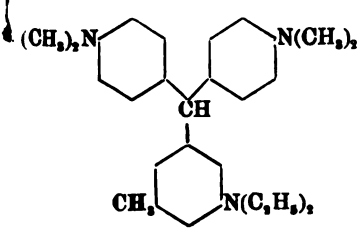
Tab. 11 *α*.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lite
5. 	Monoäthyl-p-Toluidin und Hydrol in Salzsäure	weißes Pulver	blau (stumpf)	
6. 	Hydrol + Dimethyl-o-toluidin	hellblaues Pulver	violett	D. 27 erw
7. 	Hydrol + Dimethyl-m-toluidin Kondens. von Orthoameisensäureäther u. Dimethyl-m-toluidin	weiße Nadeln Schmelzp. 190°—191° aus Alkohol kristallisiert	blau	Nöl Ber 5
8. —	—	—	—	

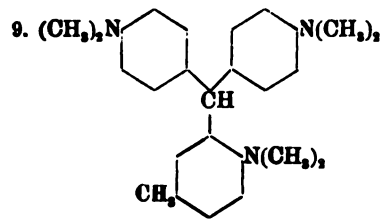
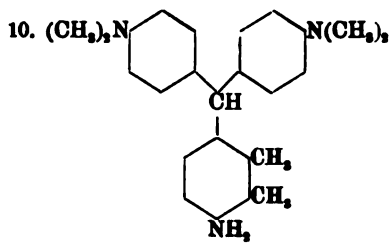
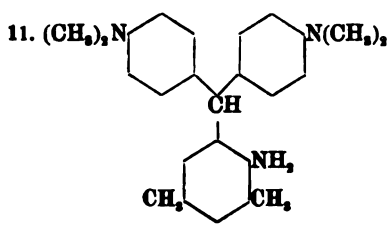
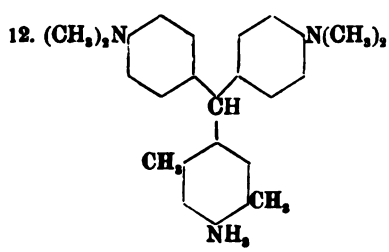
Tab. 11 β.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
5. 	Hydrol + Monäthyl-p-toluidin in Schwefelsäure	hellblaues Pulver	blaugrün	*)
4. 	Hydrol + Dimethyl-o-toluidin	grünes Pulver, aus abs. Alkohol umkristallisiert	grün	*) D. R. P. 27032
	Hydrol + Dimethyl-m-toluidin	grüne Flocken	reines Blau	*)
	Hydrol + Diäthyl-m-toluidin	braunes Pulver	intensives Blau	*)

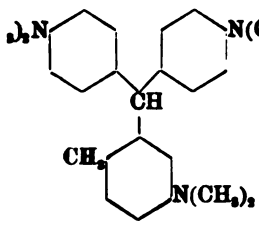
Tab. 11 α.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lite
9. 	Hydrol + Dimethyl-p-toluidin	weißes Pulver, das bald teerartige Konsistenz annimmt	blau	
10. 	Hydrol + ic. o-Xylidin	warzig gruppierte Kriställchen. Schmlzp. 168° (schmilzt nach vorhergehender Zersetzg.). Ziemlich lösl. in Alkohol. Aus Benzol u. Ligroïn umkristallisiert	blau	C.R i a. a. (P. (ling Base S.
11. 	Hydrol + m-Xylidin	Schmelzp. 145°, hellblaues Pulver	blau (mit erdigem Ton)	N öl Ber 3
12. 	Hydrol + p-Xylidin	glänzende Kriställchen. Schmelzp. 192°.	violettblau	C.R i a. a. (

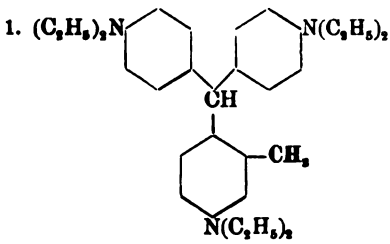
Tab. 11 β.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

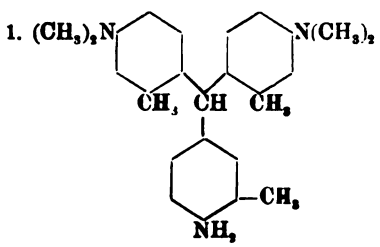
Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Hydrol + Dimethyl-p-toluidin	—	—	*) D. R. P. 149322
	Hydrol + p-Toluidin u. die Leukobase methyliert	weiße Blättchen, Schmelzp. 100° (ca.)	blaugrün	Nölting Ber. 24, 3139
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

Tab. 12 α.

Kondensationen mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol in Salzsäure.

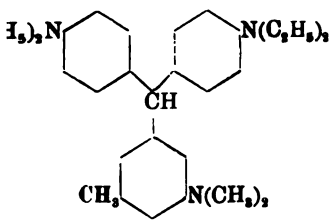
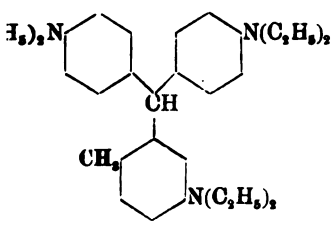
	Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lit
1.		Tetraäthyldiamidobenzhydrol + Diäthyl-m-toluidin	brauner Körper	intensives Blau	
2.	—	—	—	—	
3.	—	—	—	—	

Tab. 13 α. Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in Salzsäure.

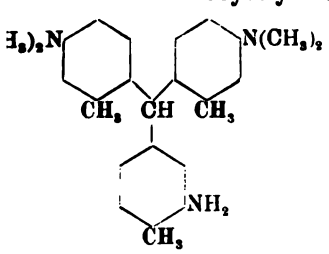
1.		Tolylhydrol u. o-Toluidin	In Benzol gelöst u. mit Ligroïn gefällt. Schmelzp. nicht scharf	schwach blau	

Tab. 12 β.

Kondensationen mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol in konz. Schwefelsäure.

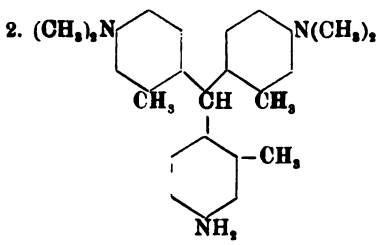
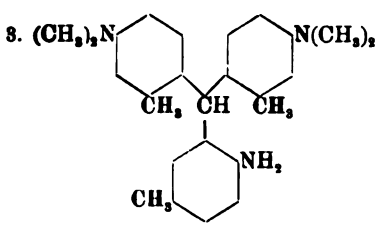
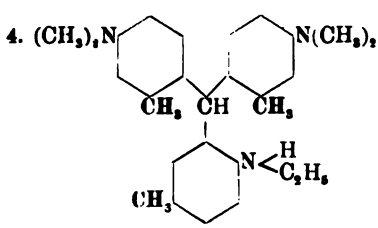
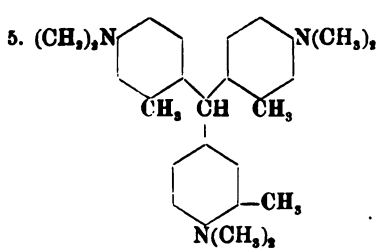
Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
—	—	—	—	—
	Tetraäthyldiamidobenzhydrol + Dimethyl-m-toluidin	—	blau	*)
	Tetraäthyldiamidobenzhydrol + Diäthyl-p-toluidin	—	blau	*)

Tab. 13 β. Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in konz. Schwefelsäure.

	Tolylhydrol + o-Toluidin	In Benzol gelöst, mit Ligroïn gefällt. Schmelzp. 120°	schwach blaugrün	*)

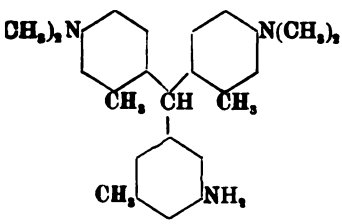
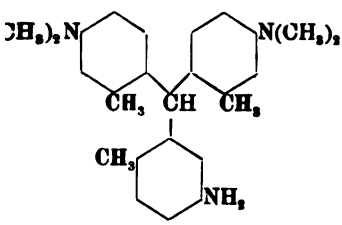
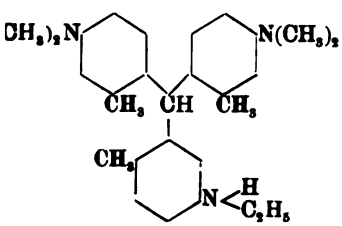
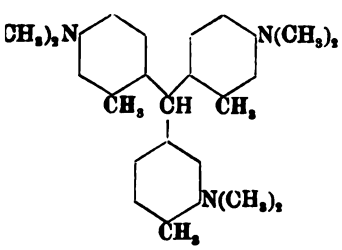
Tab. 13 α. (Fortsetzung.)

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Lit
2. 	Tolylhydrol + m-Toluidin in Cl Orthoameisensäureäther und Dimethyl-m-Toluidin	mit Benzol u. Ligroïn gereinigt. Schmelzp. 115°.	schwach blaugrün	Nöl Ber 5
3. 	Tolylhydrol + p-Toluidin	mit Benzol und Ligroïn gereinigt. Schmelzp. nicht scharf. Sintert bei 62°	schwach grünblau	
4. 	Tolylhydrol + Monäthyl-p-toluidin	Lösen in Benzol, Fällen mit Ligroïn	schwach blaugrün	
5. 	Tolylhydrol + Dimethyl-o-toluidin	aus Alkohol in weißen Flocken	blau (schwach)	

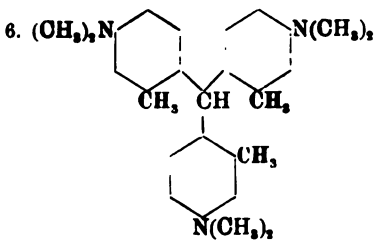
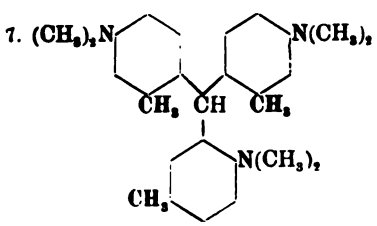
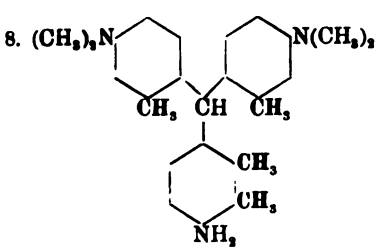
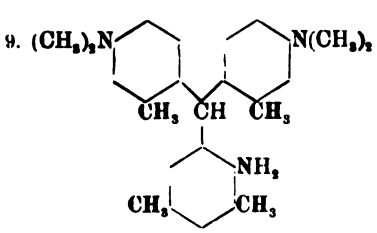
Tab. 13 β. (Fortsetzung.)

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in konz. Schwefelsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Tolylhydrol + m-Toluidin	durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt	schwach blau	*)
	Tolylhydrol + p-Toluidin	mit Benzol u. Ligroïn zu reinigen	schwach grün	*)
	Tolylhydrol + Monäthyl-p-toluidin	Reinigung durch Umlösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak	schwach grün	*)
	Tolylhydrol + Dimethyl-o-toluidin	Benzollösung mit Ligroïn gefällt. Schmelzp. nicht scharf. Sintert bei 98°	schwach grün	*)

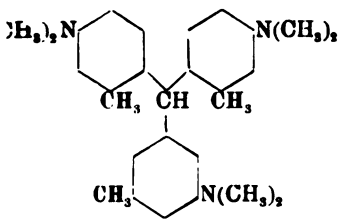
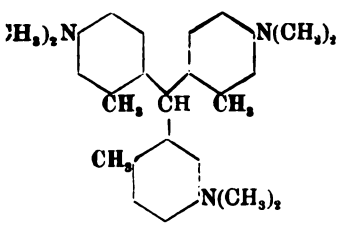
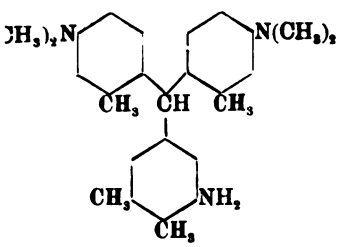
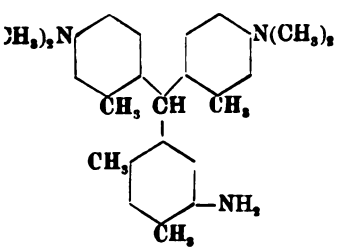
Tab. 13 *α*. (Fortsetzung.)

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Litera
6. 	Tolylhydrol + Dimethyl-o-toluidin. Orthoameisensäureäther u. Dimethyl-m-toluidin	Weiße Nadeln. Schmelzp. 190°—191. Löslich in Alkohol	blau	*) Nölti Ber. 2 561
7. 	Tolylhydrol + Dimethyl-p-toluidin	in Benzol gelöst, mit Ligroïn gefällt. Schmelzp. nicht scharf	schwaches Blau	*)
8. 	Tolylhydrol + o-Xylidin	aus Toluol umkristallisiert	schwach blaugrün	*)
9. 	Tolylhydrol + m-Xylidin	mit Benzol, Ligroïn gereinigt	schwach hellgrün	*)

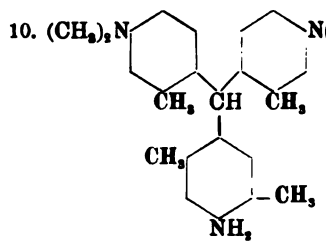
Tab. 13 β. (Fortsetzung.)

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in konz. Schwefelsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Tolylhydrol + Dimethyl-m-toluidin	Lösen in Benzol, Fällen mit Ligroïn	schwach hellblaugrün	*)
	Tolylhydrol + Dimethyl-p-toluidin	aus Benzol und Ligroïn	schwach blaugrün	*)
	Tolylhydrol + o-Xylidin	aus Benzol und Ligroïn umkristallisiert	schwach braune Lösung	*)
	Tolylhydrol + Meta-Xylidin	aus Toluol und Ligroïn umkristallisiert	schmutzig braune Lösung	*)

Tab. 13 α. (Fortsetzung.)

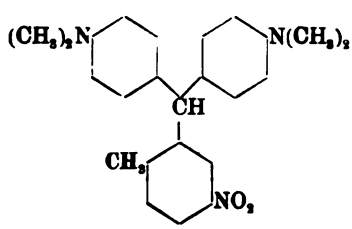
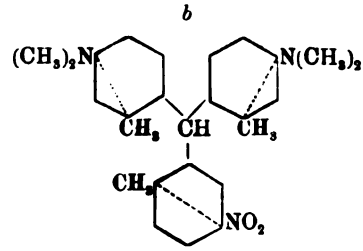
Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in Salzsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Liter
10. 	Tolylhydrol + p-Xylidin	aus Benzol und Ligroïn umkristallisiert	schwach grün	*)

Eine Übereinstimmung der Resultate ergeben die Kondensationen der beiden Hydrole mit Dimethyl-p-toluidin und mit p-Nitrotoluol. In beiden Fällen ist durch das Hinzutreten zweier weiterer orthoständiger Methylgruppen eine bedeutende Schwächung bezw. Vernichtung des Farbcharakters zu verzeichnen.

Tetramethyldiamidobenzhydrol gibt mit Paranitrotoluol das bekannte Türkisblau [1]), einen wertvollen blaugrünen Farbstoff. Das mit dem Tetramethyldiamidoditolylhydrol erhaltene Produkt dagegen ist wertlos, ohne Intensität.

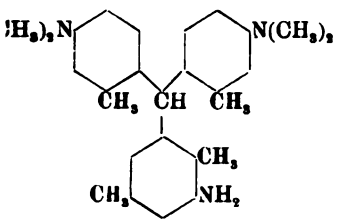
Tab. 14.

a	*b*
	
Türkisblau (intensiv blaugrün)	wertlos (ohne Intensität).

[1]) D. R. P. 63743.

Tab. 13 β. (Fortsetzung.)

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol in konz. Schwefelsäure.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance des Farbstoffs	Literatur
	Tolylhydrol + p-Xylidin	aus Benzol und Ligroïn	bräunliche Lösung	*)

Hier handelt es sich wiederum um das Zusammenwirken zweier Meta- und eines Para-Systems.

Wie von O. Fischer und Schmidt[1]) gefunden wurde, übt die Nitrogruppe für sich keinen besonderen Einfluß auf den Farbcharakter aus. Befindet sie sich in Orthostellung zur Carbinolgruppe, so wird der Farbton etwas von Grün nach Blau gezogen, befindet sie sich in Metastellung bleibt der Farbton unverändert, während sie in Parastellung eine gelbere Nüance bewirkt. (Auf das Malachitgrün bezogen.)

Der Einfluß, der beim Türkisblau von der Nitrogruppe im Verein mit einer Methylgruppe ausgeübt wird, gab uns Veranlassung, denselben zu prüfen, wenn noch außerdem eine Amido- oder Dialkylamidogruppe hinzukommt. Behufs dessen kondensierten wir die beiden Hydrole mit verschiedenen Nitrotoluidinen.

Das Resultat der Untersuchung gliedern wir nach ortho-, meta-, und para-ständiger Nitrogruppe. Zum Verständnis der Tab. 15 (S. 85) diene die Bemerkung, daß wir in derselben die zuletzt aus dem betreffenden Hydrol und Nitrotoluidin erhaltene

[1]) O. Fischer u. Schmidt, Diss. von Schmidt, S. 11; s. a. Jules Demant, Diss., Basel 1908, S. 68.

Leukoverbindung stufenweise aus den einfacher gestalteten, substituierten Malachitgrünen aufbauen, wodurch gleichsam das Zustandekommen der endgiltigen Farbe durch die einzelnen Substituenten illustriert wird.

A) Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

I. Nitrogruppe orthoständig.

Der Farbton wird von Dunkelgrün nach Hellgrün verschoben. (Vgl. Tab. 15 d, e.)

II. Nitrogruppe metaständig.

Die Intensität des blaugrünen Tones ist durch die metaständige Nitrogruppe schwächer geworden. (Tab. 15 d′, e′.)

III. Nitrogruppe paraständig.

Das rotstichige Blau hat sich unter dem Einfluß der paraständigen Nitrogruppe in ein reineres Blau verwandelt. (Tab. 15 d″, e″.)

Dieselben Versuche wurden mit dem Tolylhydrol ausgeführt. Hierbei ist demnach noch die Mitwirkung zweier orthoständiger Methylgruppen in den Kernen I und II in Rechnung zu ziehen.

B) Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

I. Nitrogruppe orthoständig.

Die sonst der Nitrogruppe in Orthostellung zukommende Fähigkeit, den Ton von Grün nach Blau zu ziehen, ist völlig zu Verlust gegangen. (Tab. 15 d, e, B.)

II. Nitrogruppe metaständig.

Von einem erdigen Graugrün ist der Ton in ein schwaches Braun übergegangen. (Tab. 15 d′, e′, B.)

III. Nitrogruppe paraständig.

Der Ton spielt von einem erdigen Blaugrün in ein Graugrün, indem die p-Nitrogruppe den Ton nach Gelb hinzieht.

Es soll wenigstens nicht unterlassen werden, auf die bei der Oxydation der einschlägigen Leukobasen ungeschützt gebliebenen orthoständigen Amidogruppen hinzuweisen. In denjenigen Fällen, wo die Amidogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff steht, müßte man, um einen richtigen Einblick in die bei der Oxydation sich ergebenden Nüancen zu gewinnen, vor derselben die Amidogruppe acetylieren;[1]) oder nach dem von v. Baeyer und Villiger[2]) gegebenen Beispiel (2,5-Amino-methyl-leukomalachitgrün) das Urethan darstellen und dieses nach der Oxydation alkalisch verseifen. Wir werden einige der von uns dargestellten Leukobasen aus dem Tolylhydrol nach letzterer Richtung hin untersuchen.

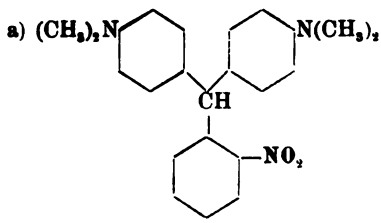
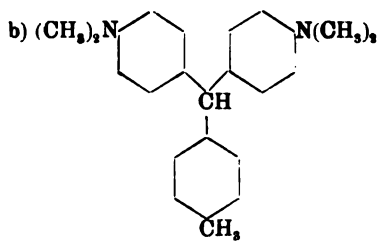
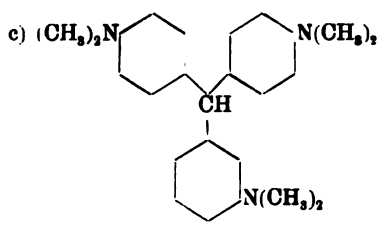
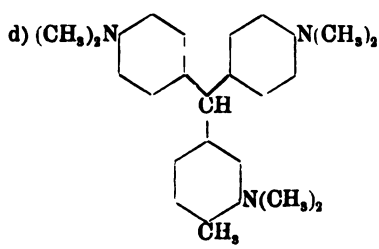
---

[1]) O. Fischer, Ber. 15, 682 u. 17, 1889; und dazu v. Baeyer u. Villiger, Ber. 36, 2784.

[2]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. 36, 2783.

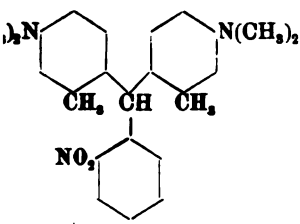
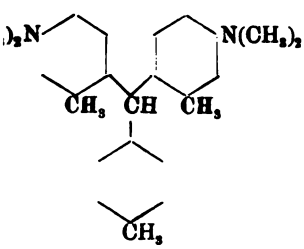
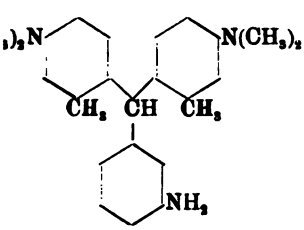
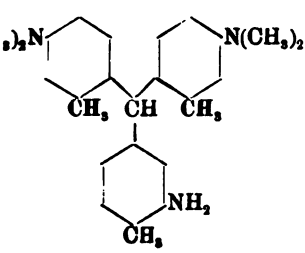
Tab. 15.

A) Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Lit
I. Nitrogruppe orthoständig:				
a) 	Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin	goldgelbe Prismen. Schmelzp 159°—160°	grünblau	O.Fi Be: 6 O. F u. Sch Be: 1
b) 	Kondensation von p-Toluylaldehyd und Dimethylanilin	weiße Nädelchen. Schmelzp. 93°—94°	gelbstichig grün	Ha u. chi 32, G lin Diss
c) 	durch Erhitzen des Jodmethylates des Pseudoleukanilins	—	dunkelgrün	O. F u. J. ler 18
d) 	Hydrol + Dimethyl-o-toluidin in konz. Schwefelsäure	aus Alkohol umkristallisierbar	dunkelgrün	d A

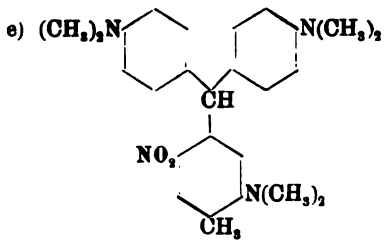
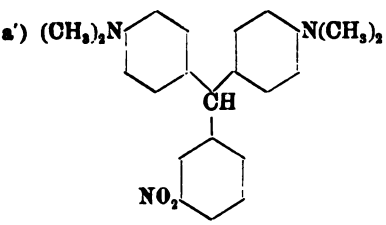
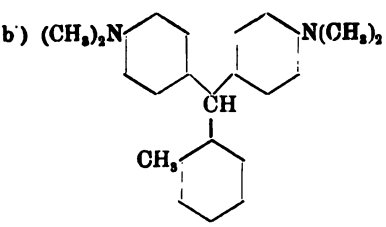
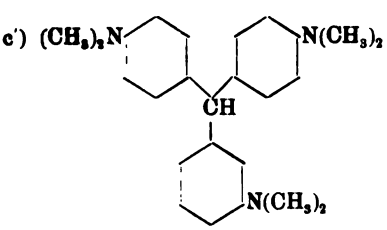
Tab. 15.

B) Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Literatur
trogruppe orthoständig:				
	Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd + Dimethyl-m-toluidin	aus Benzol-Ligroïn gelbe, bei 146° schmelzende Nadeln	sehr bläuliches Grün	Noelting, Ber. 24, 560
	die Leukobase aus dem Tolylhydrol mit o-Toluidin in konz. H_2SO_4 wurde diazotiert	gelbes sandiges Pulver	schwach gelbstichig Grün	Reitzenstein und Runge
	durch Kondensation aus m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl-m-toluidin und nachfolgender Reduktion	weiße Nädelchen. Schmelzp. 131°	erdiges Hellgrün	Noelting, Ber. 24, 560
	Tolylhydrol + o-Toluidin in konz. Schwefelsäure	Schmelp. 120°	schwaches erdiges Grün	diese Arbeit

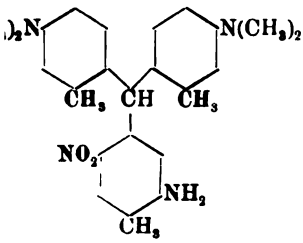
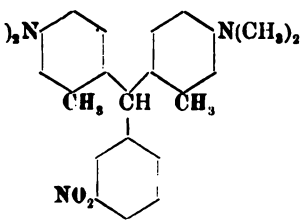
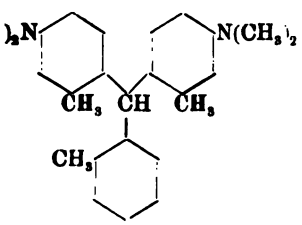
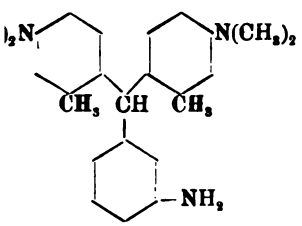
Tab. 15. (Fortsetzung.)

A) Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Liter
I. Nitrogruppe orthoständig:				
e) 	Kondensation von Tolylhydrol mit p-Nitrodimethyl-o-toluidin in konz. Schwefelsäure	—	hellgrün	die Arb
II. Nitrogruppe metaständig:				
a') 	Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd + Dimethylanilin	gelbe Prismen. Schmelzp. 152°	grün	E. u. Fisch Ber. 80
b') 	Kondensation von o-Toluylaldehyd mit Dimethylanilin	weiße Nädelchen. Schmelzp. 102°—103°	grünblau	P. G ling Diss. S.
c') 	s. Tab. 15 A I c	—	dunkelgrün	—

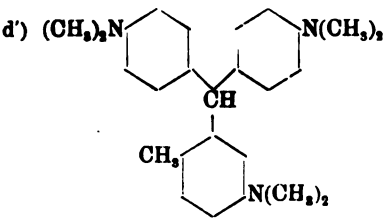
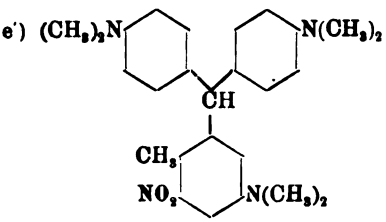
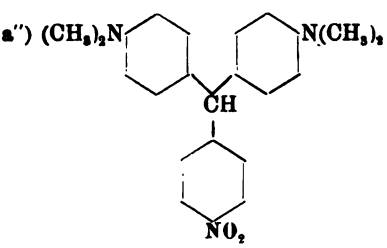
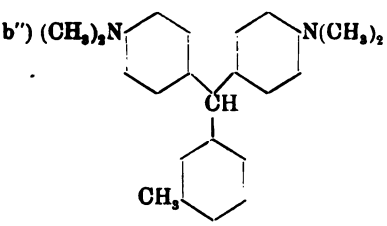
Tab. 15. (Fortsetzung.)

B) Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Literatur
rogruppe orthoständig:				
	Kondensation von Tolylhydrol mit p-Nitro-o-toluidin in konz. Schwefelsäure	—	mißfarbene braune Lösung	diese Arbeit
trogruppe metaständig:				
	Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl-m-toluidin	gelbe, bei 170° schmelzende Nadeln	grün	Nölting, Ber. 24, 559
	die Leukobase aus Tolylhydrol u. m-Toluidin in Salzsäure wurde diazotiert	gelbes sandiges Pulver	schwach grünblau	Reitzenstein u. Runge
	s. Tab. 15 B I c	—	erdiges Hellgrün	—

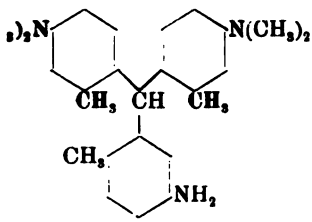
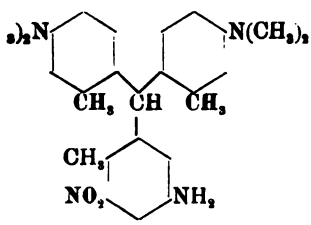
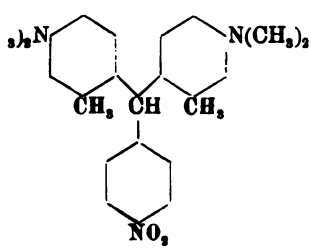
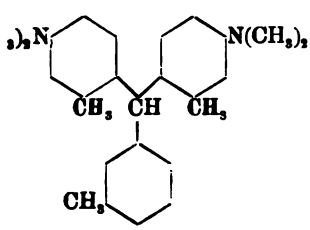
Tab. 15. (Fortsetzung.)

A) Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Liter
d') 	Kondensation von Hydrol mit Dimethyl-p-toluidin in konz. Schwefelsäure	—	intens. blaugrün	die Arb
e') 	Kondensation von Hydrol mit Orthonitrodimethyl-p-toluidin in konz. Schwefelsäure	teerartige Konsistenz	grün	die Arb
III. Nitrogruppe paraständig:				
a'') 	Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin	goldgelbe Blättchen. Schmelzp. 176°—177°	gelbstichig grün	E. u. Fisc Ber. 80(O. Fis Ber. 252
b'') 	Kondensation von m-Toluylaldehyd mit Dimethylanilin	weiße Nädelchen. Schmelzp. 84°—85°	grün	P. G ling Diss.

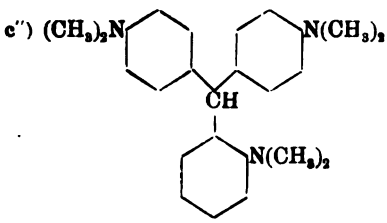
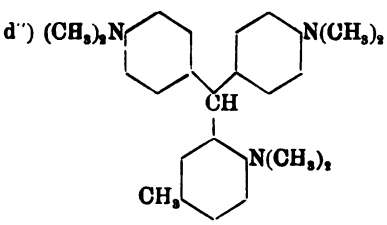
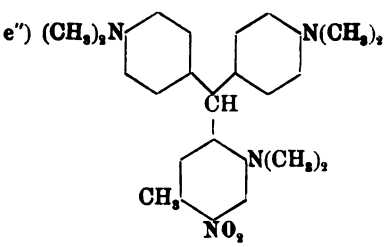
Tab. 15. (Fortsetzung.)

B) Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Literatur
	Kondensation von Tolylhydrol + p-Toluidin in konz. Schwefelsäure	—	stumpfes Hellgrün	diese Arbeit
	Kondensation von Tolylhydrol mit o-Nitro-p-Toluidin in konz. Schwefelsäure	aus Benzol-Ligroïn umkristallisierbar	mißfarbene braune Lösung	diese Arbeit
itrogruppe paraständig:				
	Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl-m-toluidin	goldgelbe Blättchen. Schmelzp. 224°	gelbstichig grün	E. Noelting, Ber. 24, 558. E. Kock, Ber. 20, 1563
	Leukobase aus Tolylhydrol und p-Toluidin in Salzsäure wurde diazotiert	gelbliches Pulver	schwach grün	Reitzenstein u. Runge

Tab. 15. (Fortsetzung.)

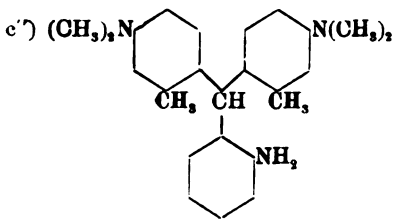
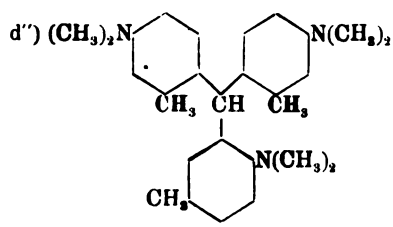
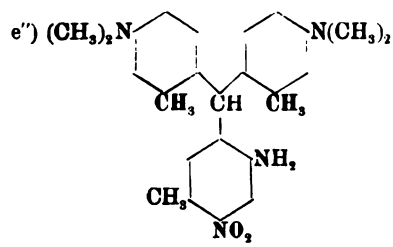
A) Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Literat
c'') 	nicht beschrieben	—	—	—
d'') 	Kondensation von Hydrol mit Dimethyl-p-toluidin in Salzsäure	—	blauviolett	diese Arbeit
e'') 	Kondensation von Hydrol mit Ortho-nitro-dimethyl-paratoluidin in Salzsäure	—	reinblau	diese Arbeit

Zu besonderem Verweilen lud das Resultat der Kondensation des Tetramethyldiamidobenzhydrols, sowie des Tetramethyldiamidoditolylhydrols mit Anilin sowohl in Schwefelsäure, als in Salzsäure ein.

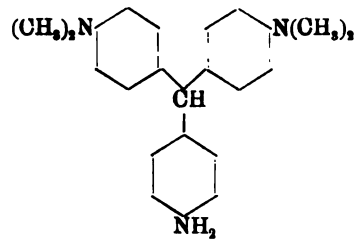
Tab. 15. (Fortsetzung).

B) Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Literatur
c') 	Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd u. Dimethylmetatoluidin u. Reduktion der o-Nitroleukobase	leicht zersetzlich. — Schmelzp. 90°	grün — schwach grün	Noelting Ber. 24, 560, diese Arbeit
d'') 	Kondensation von Tolylhydrol mit P-Toluidin in Salzsäure	—	helles Blaugrün	diese Arbeit
e'') 	Kondensation von Tolylhydrol mit Orthonitroparatoluidin in Salzsäure	—	stumpfes erdiges Grün	diese Arbeit

Von Kern[1]) rührt die Beobachtung her, daß sich Hydrole mit primären, sekundären und tertiären Aminen zu Triphenylmethanderivaten kondensieren und daß der Eingriff in Parastellung zur Amidogruppe erfolgt:

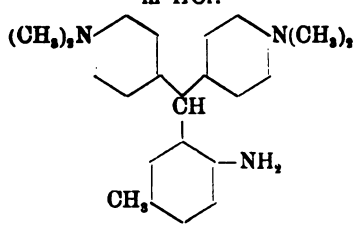
[1]) D. R. P. 27032.



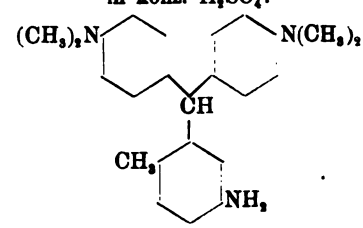
Anilin + Hydrol in Salzsäure

Über den Kondensationsverlauf in konzentrierter Schwefelsäure findet sich keine Angabe. Für parasubstituierte Amine hat Noelting die Sachlage geklärt:

in HCl:

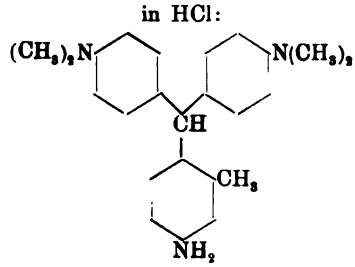


in konz. H_2SO_4:

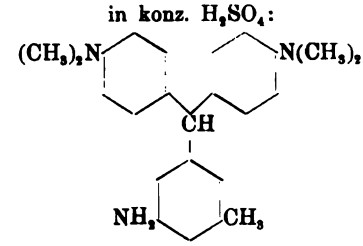


Für metamethylierte, parafreie Amine fand derselbe Forscher, daß sie sich in Salzsäure so kondensieren, daß der Eingriff an der zur Amidogruppe freien Parastellung erfolgt.[1]) In Schwefelsäure dagegen dürfte der Verlauf so sein, daß Amido- und Methylgruppe in Metastellung zum Methankohlenstoff befindlich sind:

in HCl:



in konz. H_2SO_4:

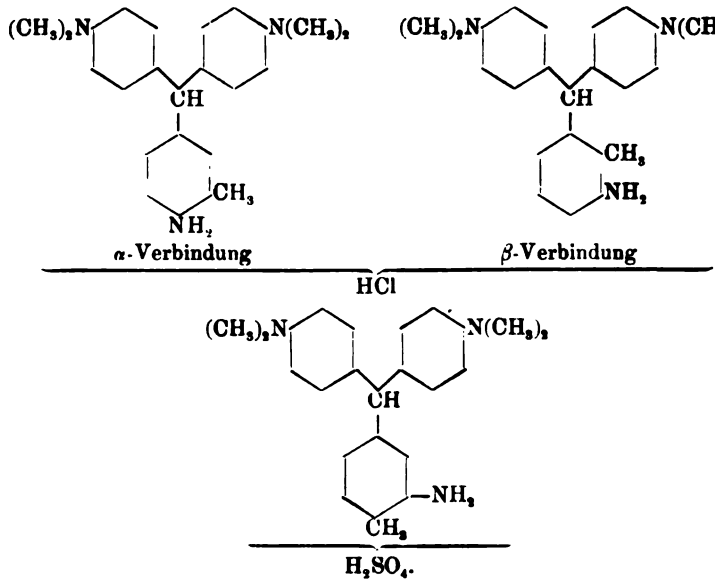


Den parafreien Aminen reihen sich noch die Orthotoluidine an, die in Salzsäure[2]) und Schwefelsäure[3]) kondensiert gleichfalls zu verschiedenen Leukokörpern führen:

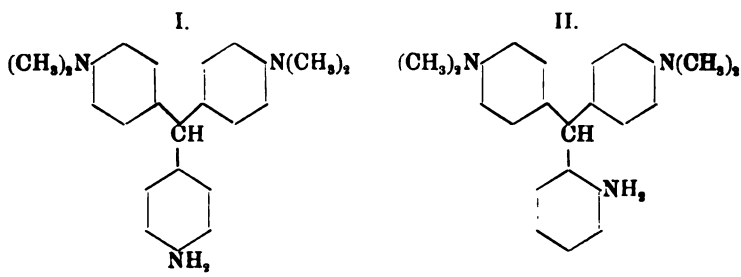
---

[1]) Noelting, Ber. 22, 2580.

[2]) D.R.P. 96230. [3]) D.R.P. 109664.



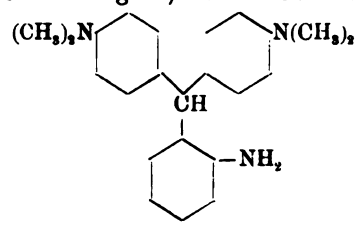
Tetramethylparaleukanilin, das durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin in Salzsäure erhalten werden soll, zeigte uns den Schmelzp. 65°. Dieser Befund deckte sich mit den Angaben von Nathanson und Müller[1]), die denselben Schmelzpunkt eruierten. Sie vertraten die Ansicht, daß die Leukobase nicht nach Formel I, sondern nach II konstituiert sei:



War ihre Anschauung richtig, daß die Leukobase nicht nach Formel I konstituiert sein könne, weil die aus Paranitrobenzaldehyd durch Kondensation mit Dimethylanilin und darauffolgender Reduktion erhaltene Leukobase (p-Amidoleukomala-

[1]) Nathanson u. Müller, Ber. 22, 1888.

chitgrün) nach Otto Fischer[1]) den Schmelzp. 151°—152° zeigt, so war es andrerseits falsch, daß sie die Verbindung als orthoamidierte Leukobase ansprachen. Otto Fischer und Karl Schmidt[2]) erzeugten aus Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin und Reduktion der resultierenden Nitroleukobase ein o-Aminoleukomalachitgrün, dem zweifellos die Konstitution

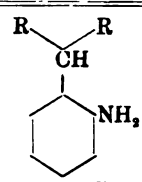
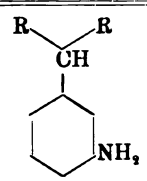
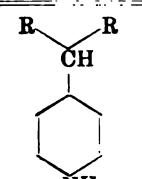


zukommt, und der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 134°—135°.

Der Einwand, daß Nathanson und Müller unreines Material hatten, und dieses die erhebliche Schmelzpunktdifferenz verschuldet habe, muß für das von uns benützte tadellose, auf elektrolytischem Wege gewonnene Hydrol in Wegfall kommen. Weit näher lag die Annahme, daß die Kondensation wie beim Orthotoluidin[3]) nicht in einem Sinne verlaufen sei, und hierfür ergaben sich beim weiteren Eingehen zwingende Anhaltspunkte.[4])

Zunächst stellten wir nach Otto Fischers Angaben die 3 Aminomalachitgrüne dar, um eine genaue Anschauung von der Farbennuance derselben zu gewinnen.

Tab. 16.

a) o-Aminoleuko-malachitgrün	b) m-Aminoleuko-malachitgrün	c) p-Aminoleuko-malachitgrün
		
intensiv Blau	grün	violett

R = $C_6H_4N(CH_3)_2$.

[1]) O. Fischer, Ber. 14, 2527.
[2]) O. Fischer u. K. Schmidt, Ber. 17, 1891. [3]) D.R.P. 96280.
[4]) A. von Baeyer u. V. Villiger, Ber. 36, 2786, Anm.

Nunmehr führten wir die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin in konzentrierter Schwefelsäure aus, und oxydierten zur Farbstofflösung, die eine intensiv blaue Farbe besaß. Als wir von dieser blauen Lösung etwas auf Filtrierpapier gossen, zeigte sich die Bläuung scharf von einem roten und grünen Rand umzogen. Die Kondensation verlief anscheinend in verschiedenen Richtungen. Die auftretende Farbenzusammenstellung ist die von O. Fischer für die obigen Aminomalachitgrüne gefundene. In diesen drei Richtungen scheint die Kondensation von Hydrol mit Anilin in konzentrierter Schwefelsäure zu verlaufen, indem als Hauptprodukt die Orthoverbindung gebildet wird. Der Richtigkeit dieser Ansicht wird am besten Nachdruck verliehen, wenn man die gleichprozentigen Ausfärbungen des o-Aminoleukomalachitgrüns und des Anilin-Hydrolkondensationsprodukts (in konz. H_2SO_4) vergleicht. Es fällt sofort der stumpfe grünblaue Ton der letzteren auf im Vergleich zu dem dunklen Blau der ersteren.

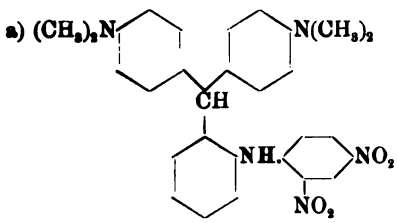
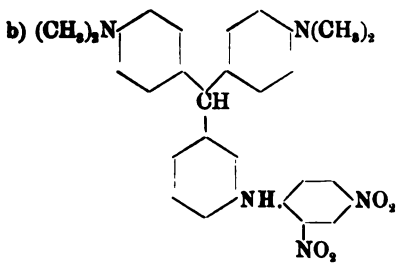
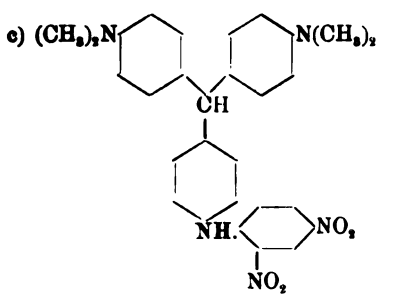
Bei der Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin in Salzsäure wird neben der Bläuung immer nur ein roter Rand konstatiert, ein Zeichen, daß die Kondensation in der Richtung von o- und p-Aminomalachitgrün (Tab. 16 a u. c) verläuft, wobei die Paraverbindung den Hauptteil bildet. Das Fehlen des m-Aminomalachitgrüns, also der grüngebende Komponente, erklärt das reinere Blau, als das durch die Schwefelsäurekondensation erhältliche. Andrerseits liefert der Vergleich der Ausfärbungen wieder den deutlichen Beweis, daß es sich um keinen reinen Farbton handelt, sondern daß eine Mischung vorliegt. Die reine p-Aminomalachitgrünausfärbung (aus p-Nitrobenzaldehyd) präsentiert sich als schönes Violett, während das Anilin-Salzsäurekondensationsprodukt im Vergleich damit nur ein stumpfes Blau liefert.

Um weitere Stützen für die Ansicht beizubringen, daß die Kondensation von Hydrol und Anilin sowohl in Salzsäure, als in Schwefelsäure in verschiedenen Richtungen verläuft, bereiteten wir von den beiden Leukobasen die Kondensationsprodukte mit 1,2,4-Chlorbinitrobenzol[1]) und brachten zum

[1]) Es sei hier erwähnt, daß bereits von Noelting Leukobasen mit Chlorbinitrobenzol kombiniert wurden. Angaben darüber finden sich in

Vergleich mit den drei aus den Nitrobenzaldehyden durch Reduktion gewonnenen Leukokörpern (Tab. 16 a, b, c) die nämliche Kondensation zur Ausführung.

Tab. 17.

Leukokörper	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Literatur
a) 	Das Kondensationsprodukt aus Dimethylanilin und o-Nitrobenzaldehyd wurde reduziert und mit Chlorbinitrobenzol kombiniert	verdickt bei der Oxydation gelbroter Leukokörper	—	diese Arbeit
b) 	Ebenso aus m-Nitrobenzaldehyd	Cochenillefarbene Leukoverbindung. Der Farbstoff stellt rotglänzende Kristalle vor	smaragdgrün	diese Arbeit
c) 	Ebenso aus p-Nitrobenzaldehyd	verdickt Leukokörper gelbbraun	—	diese Arbeit

Betrachten wir zunächst die 3 letzteren Leukoverbindungen, bezw. ihr Verhalten bei der Oxydation (Tab. 17 a, b, c). Der

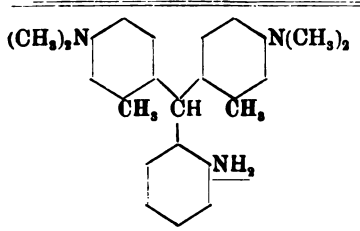
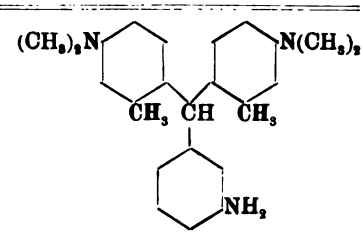
der Zeitschrift für chemisches Großgewerbe 3, 889, die für uns nicht erhältlich war.

Ortholeukokörper verdickte bei der Oxydation durch Ausscheidung eines in Wasser unlöslichen Produktes. Dasselbe Verhalten zeigte der Paraleukokörper. Näher untersucht sind diese beiden Produkte bis jetzt noch nicht. Die Metaverbindung lieferte eine smaragdgrüne Farbstofflösung.

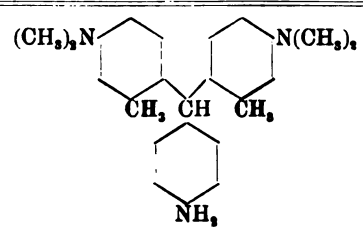
Nachdem hier die Verhältnisse klargelegt waren, wurden die Leukokörper aus Hydrol und Anilin in Salz- und Schwefelsäure ebenso behandelt.

Nach dem oben Erörterten muß das Anilin-Hydrolkondensationsprodukt (in Salzsäure kondensiert) 2 Dinitrophenylleukoverbindungen geben. Ein Ortho- und ein Paraprodukt, von denen letzteres die Hauptmenge bildet. Da die einzelnen Dinitrophenylverbindungen bei der Oxydation verdicken (siehe Tab. 17 a, c), war dies auch hier zu erwarten, und in der Tat tritt beim Dinitrophenylprodukt der Anilin-Hydrolverbindung (in HCl) bei der Oxydation Verdickung ein. Die mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure erzeugte Leukobase, welche die drei Amidoverbindungen und den Ortholeukokörper als Hauptprodukt enthält, verdickt gleichfalls.

Tab. 18.

a) o-Aminoverbindung	b) m-Aminoverbindung
	
stumpfes Blaugrün	schwaches Graugrün

c) p-Aminoverbindung



erdiges, etwas kräftiger nuanciertes Blau.

Dieselben Versuche stellten wir auch mit dem Tetramethyldiamidoditolylhydrol an. Zur Orientierung kondensierten wir die 3 Nitrobenzaldehyde mit Dimethylmetatoluidin, reduzierten die entstandenen Nitroleukobasen und oxydierten dann.

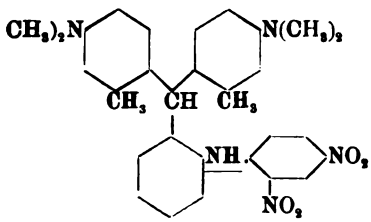
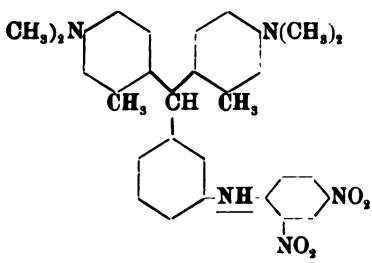
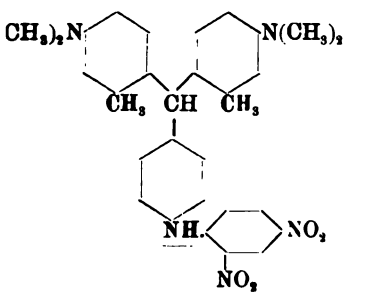
Die aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol-Anilin (in konz. H_2SO_4) erhaltene Farbbase färbt tannierte Baumwolle schwach mit einem stumpfen erdigen Blau an. Gießt man etwas von der Farbstofflösung auf Filtrierpapier, so wird das Blau deutlich von einem grünen Rand umsäumt. Wird die Rohleukobase mit Benzol ausgekocht, so bleibt ein Teil ungelöst, der bei der Oxydation nur Blau zeigt ohne grünen Rand. Der Metabestandteil kann auf diese Weise getrennt werden. Wenn die dritte zu erwartende Farbzone (S. 93) hier nicht wahrnehmbar ist, dürfte der Grund darin liegen, daß die Farbtöne der Ortho- und Paraverbindung ziemlich nahe verwandt sind und leicht Deckung finden können.

Ähnliches zeigt sich bei der Salzsäurekondensation.

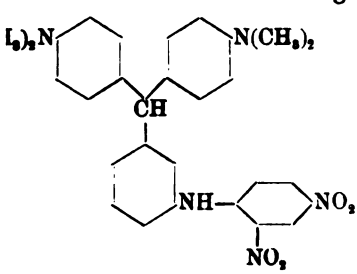
Wie beim Tetramethyldiamidobenzhydrol ist auch hier der Verlauf kein einheitlicher, wenn derselbe auch nicht so scharf verfolgbar ist, wie bei ersterem.

Von den drei durch Nitrobenzaldehydkondensationen und Reduktion gewonnenen Leukokörpern wurden mittelst Chlorbinitrobenzol die Dinitrophenylverbindungen dargestellt und oxydiert (s. Tab. 19 a, b, c). Alle diese 3 Verbindungen verdicken zum Unterschiede von den zum Fundamentakohlenstoff nicht o-methylierten bei der Oxydation nicht. Bei der unmethylierten Reihe (s. Tab. 17) liefert nur das Metaprodukt eine grüne Farbstofflösung. Der Umstand, daß bei der Oxydation der Tolylkörper (o- und p-Verbindung) keine Verdickung eintritt, muß dem Einfluß der Methylgruppen zugeschoben werden.

Tab. 19.

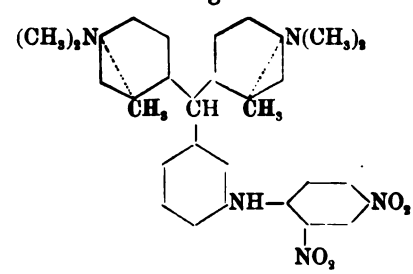
Leukokörper	Darstellung	Eigenschaften	Nüance	Literatur
	Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl-m-toluidin, Reduktion der Nitroleukobase u. Kombinat. mit Chlorbinitrobenzol	rotbrauner Körper	schmutziges Graugrün	diese Arbeit
	Ebenso aus m-Nitrobenzaldehyd	rotbrauner Körper	gelbstichiges Grün	diese Arbeit
	Ebenso aus p-Nitrobenzaldehyd	brauner Körper	schmutziges Graugrün	diese Arbeit

Die Nebeneinanderstellung der beiden Metaverbindungen:



sehr intensives reines Grün

und



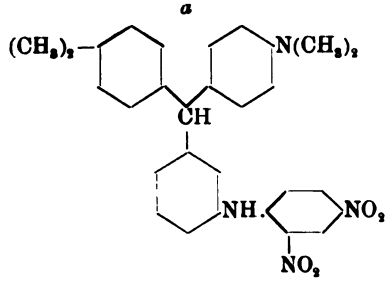
schwaches gelbstichiges Grün.

zeigt wieder deutlich die Schwächung der Nuance, die mit dem Eintritt der orthoständigen Methylgruppen (Metasystem) verknüpft ist.

Die durch den Eintritt des Dinitrophenylrestes in das m-Aminoleukomalachitgrün resultierende Leukobase läßt die bevorzugte Stellung der metaständigen Amidogruppe erkennen. Bei der Oxydation entsteht eine smaragdgrüne Farbstofflösung (Tab. 20 *a*). Wird die Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol kondensiert, so gibt sich wieder sehr gut der Einfluß eines zum Fundamentalkohlenstoff orthoständigen Methyls (Parasystem) kund (Tab. 20 *b*).

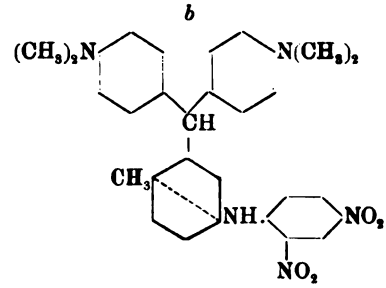
Tab. 20.

a



smaragdgrüne Lösung.

b



intensives reines Grün.

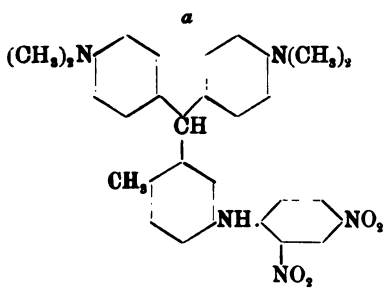
Wegen der bevorzugten Metastellung der Amidogruppe tritt keine Verdickung bei der Oxydation ein.

Einschaltend mag bemerkt werden, daß auf obige Weise auch das Kondensationsprodukt von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Monäthylparatoluidin behandelt wurde, und daß nach dem Festlegen des noch freien Amidwasserstoffes durch den Dinitrophenylrest eine viel reinere, natürlich mehr nach Grün verschobene Nuance erhalten wird.

Wie bei der Paratoluidinleukobase tritt auch bei den dinitrophenylierten Ortho- und Meta-Toluidin — Hydrol-Kondensationsprodukten (in konzentrierter Schwefelsäure) bei der Oxydation keine Verdickung ein, und je nach der Stellung der Methylgruppen entstehen scharfcharakterisierte Grünfärbungen:

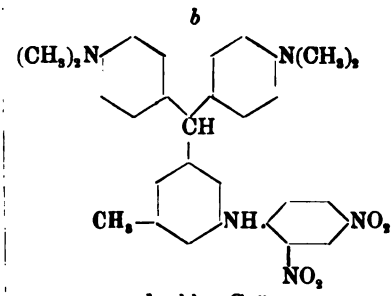
Tab. 21.

a



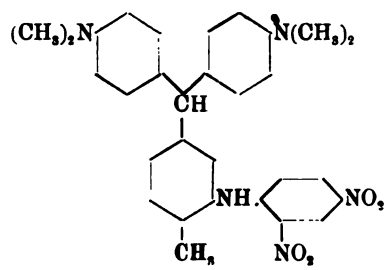
sehr intensives Grün
(schwach blaustichig)

b



dunkles Grün.

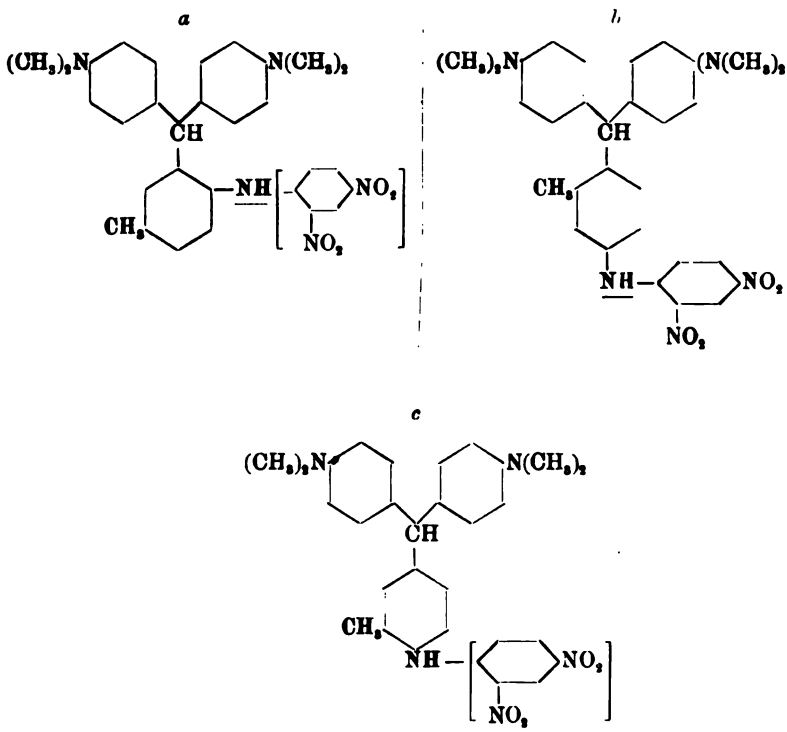
c



intensives Grün (gelbstichig).

Abweichend gestalten sich die Resultate, wenn die Amidogruppen ortho- oder paraständig waren, d. h. wenn die Kondensation mit Hilfe von Salzsäure vorgenommen war. Die Paratoluidinleukobase scheint sich mit dem Chlorbinitrobenzol nicht zu kondensieren (Tab. 22 *a* durch die eckige Klammer angedeutet). Die Metatoluidinverbindung (Tab. 22 *b*) gibt bei der Oxydation eine Farbstofflösung genau von derselben Nuance, wie das entsprechende Produkt aus Schwefelsäure (s. Tab. 21 *b*); auch liegen die Schmelzpunkte der beiden Dinitrophenylverbindungen nahe beieinander. Die Orthotoluidinleukobase scheint sich, wie die Paratoluidinverbindung, mit Chlorbinitrobenzol nicht zu kombinieren, wenigstens auf dem bis jetzt eingeschlagenen Wege (Tab. 22 *c*).

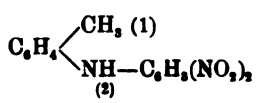
Tab. 22.



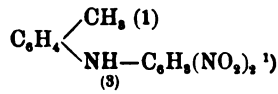
Die Ortho- und Parastellung der Amidogruppe gibt Anlaß zu gesondertem Verhalten. Die Abweichung des Metatoluidinproduktes (Tab. 22 *b*) bezw. dessen Harmonie mit dem Metatoluidin-(Schwefelsäure-)kondensationsprodukt (Tab. 21 *b*) bedarf noch einer näheren Aufklärung.

Es wurde auch versucht, die Einwirkungsprodukte der verschiedenen Toluidine auf Chlorbinitrobenzol (1 : 2 : 4) direkt mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salz- und Schwefelsäure zu kondensieren. Benutzt wurden:

2,4 Dinitrophenyl-o-toluidin,

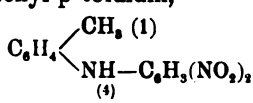


2,4 Dinitrophenyl-m-toluidin,



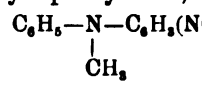
[1])

2,4 Dinitrophenyl-p-toluidin,



und

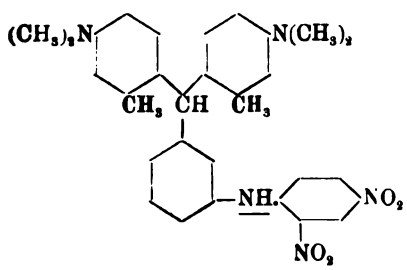
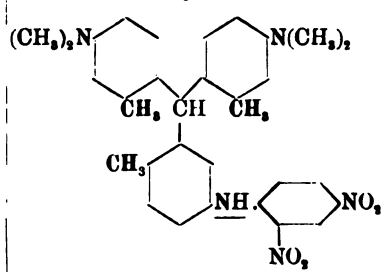
2,4 Dinitromethyldiphenylamin,



In Schwefelsäure fand nur eine unvollständige Kondensation statt; die Leukokörper besaßen ein ganz anderes Aussehen, als die später zu beschreibenden, durch nachträgliche Einführung des Dinitrophenylrestes in die fertigen Leukobasen gewonnenen. Die Salzsäurekondensationen verliefen überhaupt negativ.

Bei den Dinitrophenylverbindungen zeigte sich wieder scharf, wie durch eine dritte orthoständige Methylgruppe, bezw. das Zusammenwirken zweier Meta- und eines Parasystems eine Schwächung der Intensität erfolgt (Tab. 23 *a*, *b*).

Tab. 23.

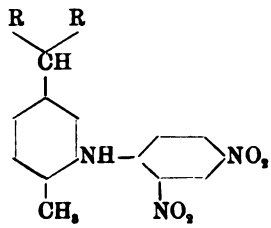
a	*b*
	
gelblichgrün.	viel schwächer gelblichgrün.

(Man vergleiche damit Tab. 20 *a*, *b*).

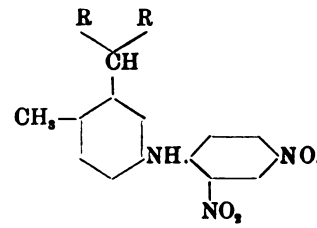
Die bevorzugte Stellung der Metaamidogruppe erweist sich auch beim Einführen anderer Reste, so des Acetyl- und des Paratoluolsulforestes. Im Ganzen bleibt trotz der Anwesen-

[1]) Reitzenstein, Dies. Journ. [2] **69**, 255—257; Reverdin und Crépieux, Ber. **36**, 31.

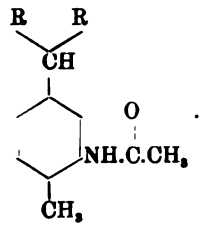
heit der verschiedenen negativen Gruppen, selbst zweier Nitrogruppen noch eine gewisse Basizität bestehen. Mit der stärker sauren Natur des Radikals der Seitenkette nimmt die Affinität des Farbstoffes zur tierischen Faser im sauren Bade zu. So ist die Affinität des Farbstoffes:

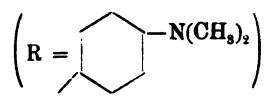


oder



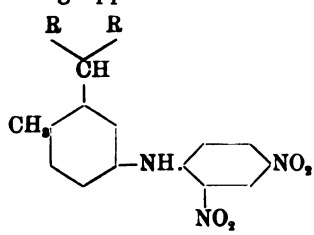
zu Wolle in saurem Bade viel größer, als die des Farbstoffs



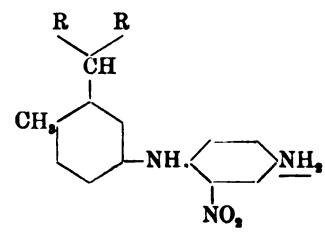


Grundbedingung für das Bestehenbleiben des basischen Charakters ist, daß die negativen Gruppen in einer gewissen Entfernung zum Methankohlenstoff stehen, und zwar müssen sie ihren Angriffspunkt in einer zum Fundamentalkohlenstoff in Metastellung befindlichen Amidogruppe haben. Bei Ortho- und Paraverbindungen ist die Basizität zu Verlust gegangen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß auch ein Versuch angestellt wurde, die Dinitrogruppen des Dinitrophenylrestes einiger Leukobasen zu reduzieren. Wahrscheinlich wurde auf dem eingeschlagenen Wege die zur Amidogruppe paraständige Nitrogruppe reduziert. Zum Beispiel:



grün



blaugrün.

Experimenteller Teil.

Das Tetramethyldiamidobenzhydrol wurde durch elektrolytische Reduktion von Michlers Keton in reinstem Zustande gewonnen.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in Salzsäure.

Es entsteht eine weißliche, rasch blauwerdende Leukobase von Schmelzp. 65°. Hauptprodukt der Reaktion ist p-Aminoleukomalachitgrün. Der Vorgang wurde in der Einleitung des näheren besprochen.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in konz. Schwefelsäure.

Als Hauptprodukt bei der Kondensation entsteht o-Aminoleukomalachitgrün als grauweißer Körper. In Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Ammoniak in der Kälte gefällt, präsentiert er sich als fast reinweißer, zartblauangehauchter Niederschlag. Der Leukokörper schmilzt schon vor 60°. Der Verlauf der Kondensation wurde in der Einleitung erörtert.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in Salzsäure (s. Tab. 11 α 1.)

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-methyl-4_3-amidotriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Zugeben von 1,1 g Orthotoluidin noch mit ca. 15 ccm Wasser verdünnt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war kein Hydrol mehr nachzuweisen. Der geringe Überschuß von Orthotoluidin wurde nach dem Alkalischmachen mit Wasserdampf übergetrieben, angesäuert, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat in der Kälte durch Ammoniak gefällt. Die Leukobase wurde so als weißer Niederschlag erhalten, der sich aus heißem Alkohol umkristallisieren läßt. Schmelzp. 141°—143°.

0,2133 g Substanz gaben bei 25° und 747 mm 19,3 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,64	11,60 %.

Bei der Oxydation liefert die Leukobase einen Farbstoff, der tannierte Baumwolle intensiv violett anfärbt.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und o-Toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 11 β 1).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-4_3-methyltriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in 30 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, nach Zusatz von 1,1 g o-Toluidin wurde 8 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Weiterbehandlung wie oben. Die Leukobase besitzt teerartige Konsistenz. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung wird durch Aussalzen ein Farbstoff erhalten, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle ziemlich intensiv, jedoch mit etwas erdigem Ton anfärbt.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in Salzsäure (s. Tab. 11 α 3).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-methyl-4_3-amidotriphenylmethan.

Die Kondensation ist in 3 Stunden beendet. Die Leukobase stellt einen weißen, schwach blaustichigen Körper vor.

0,2844 g Substanz gaben bei 25° und 746 mm 25,7 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,64	11,55 %.

Durch Oxydation in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd wurde ein blauer Farbstoff erhalten.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und m-Toluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 11 β 3).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation bedarf zu ihrer Vollendung 6 Stunden. Die Leukobase ist ein bläuliches Pulver.

0,1608 g Substanz gaben bei 25° und 746 mm 14,45 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,64	11,55 %.

Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle blau.

Die Kondensationsprodukte von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Toluidin in Salzsäure[1]) und in Schwefelsäure[2]) wurden bereits von Noelting näher beschrieben.

[1]) Noelting, Ber. 24, 3130. [2]) Noelting, Ber. 24, 3127.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Monomethyl-o-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 11 β 2).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-monomethylamido-4_3-methyltriphenylmethan.

Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade läßt sich kein Hydrol mehr nachweisen. Die Leukobase ist ein hellblaues Pulver. In üblicher Weise oxydiert färbt die Farblösung tannierte Baumwolle grün an.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Monäthyl-p-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 11 α 5.).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-monäthylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die Darstellung der Leukobase unterscheidet sich nicht von der der übrigen. Die Leukobase ist ein weißes Pulver.

0,1100 g Substanz gaben bei 19° und 742 mm 10,6 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,80 %.

Die Farblösung färbt tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle blau.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Monäthyl-p-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 11 β 5).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-monäthylamido-6_3-methyltriphenylmethan.

Die Leukobase ist ein hellblaues Pulver, das durch Umlösen gereinigt wird.

0,2163 g Substanz gaben bei 19° und 742 mm 20,6 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,70 %.

Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle blaugrün.

Die Kondensationsprodukte von Hydrol und Dimethylanilin in Salz- und Schwefelsäure sind bekannt.[1])

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethyl-o-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 11 α 6).

$4_1 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-methyl-4_3-dimethylamido-triphenylmethan.

Die Leukobase ist ein hellblaues Pulver.

[1]) B. A. S. F., Ber. 17, c. 244.

0,1810 g Substanz gaben bei 17° und 754 mm 17,0 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,8 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farbstofflösung violett gefärbt.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethyl-o-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 11 β 6).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dimethylamido-4_3-methyl-triphenylmethan.

Die Leukobase ist ein grünes Pulver, das sich aus Alkohol umkristallisieren läßt.

0,0633 g Substanz gaben bei 20° und 756 mm 6,1 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,94	10,85 %.

Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle grün.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethyl-m-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 11 α 7).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-methyl-4_3-dimethylamidotriphenylmethan.

Die hellgefärbte Leukobase wird durch Umkristallisieren aus Alkohol analysenrein erhalten.

0,1731 g Substanz gaben bei 19° und 743 mm 16,5 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,75 %.

Mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydiert, wird tannierte Baumwolle intensiv violett angefärbt.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethyl-m-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 11 β 7).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dimethylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die Leukobase fällt in grünen Flocken aus.

0,1622 g Substanz gaben bei 19° und 743 mm 15,5 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,7 %.

Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle reinblau.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Diäthyl-m-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 11 β 8).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-diäthylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Nach sieben- bis achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Kondensation beendet. Die Leukobase fällt als braunes Pulver, das bereits auf dem Wasserbade schmilzt. Der Farbstoff, als Chlorzinksalz gefällt, stellt bronzeglänzende Kristalle vor, deren Lösung gebeizte Baumwolle intensiv blau anfärbt.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethyl-p-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 11 α 9).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-dimethylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die Leukobase wird aus ihrer salzsauren Lösung mit Ammoniak unter Eiskühlung als weißes Pulver gefällt, welches jedoch beim Abfiltrieren teerartige Konsistenz annahm. Die oxydierte Leukobase färbt tannierte Baumwolle blau.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethyl-p-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 11 β 9).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dimethylamido-6_3-methyltriphenylmethan.

Die Leukobase ist ein gelbliches Pulver, das durch oberflächliche Oxydation grün wird[1]).

0,1934 g Substanz gaben bei 20,5° und 742 mm 19,0 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,97 %.

In essigsaurer Lösung mittels Bleisuperoxyd oxydiert gibt die Leukobase einen blaugrünen Farbstoff, der sich durch seine Intensität und Reinheit der Nuance auszeichnet[2]).

---

[1]) Noelting, Ber. 24, 3139.

[2]) Traumann und Reitzenstein D.R.P. 149322 (Leop. Cassella u. Co.).

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthoxylidin in Salzsäure (s. Tab. 11 α 10).

4_1, 4_2-Tetramethyldiamido-2_3-3_3-dimethyl-4_3-amidotriphenylmethan.

Die weiße Leukobase wurde aus Benzol-Ligroïn umkristallisiert. Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle intensiv blau.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metaxylidin in Salzsäure (s. Tab. 11 α 11).

4_1, 4_2-Tetramethyldiamido-2_3-amido-3_3, 5_3-dimethyltriphenylmethan.

Die Leukobase ist ein hellblaues Pulver. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung wird ein Blau mit erdigem Ton erzielt.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitrotoluol in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 14 a).

4_1, 4_2-Tetramethyldiamido-2_3-methyl-5_3-nitrotriphenylmethan.

Die Leukobase wurde nach der Patentvorschrift[1]) bereitet.

0,1656 g Substanz gaben bei 16° und 756 mm 15,2 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,80	10,66 %.

Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle intensiv blaugrün.

Tetramethyldiamidobenzhydrol uud Orthonitroparatoluidin in Salzsäure.

4_1, 4_2-Tetramethyldiamido-2_3-amido-4_3-nitro-5_3-methyltriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst und nach Zugabe von 1,5 g Orthonitroparatoluidin und 15 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach acht Stunden war die Kondensation beendet. Die salzsaure Lösung wurde kurze Zeit mit Tierkohle aufgekocht und nach dem Erkalten unter Eiskühlung die Leukobase gefällt. Dieselbe fiel teerartig aus

[1]) D.R.P. 63743 — Türkisblau.

und ließ sich nicht in feste Form bringen. Durch Oxydation in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle ziemlich intensiv blau färbte.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthonitroparatoluidin in konz. H_2SO_4.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-5_3-nitro-6_3-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation ist in acht Stunden beendet. Die zunächst gewonnene Leukobase ist ein grüner Körper, der in Alkohol und Toluol löslich, in Äther und Ligroin unlöslich ist. Für die Analyse wurde die Leukobase in Toluol gelöst, und aus der Lösung durch Ligroin gefällt.

0,2068 g Substanz gaben bei 20° und 755 mm 25,9 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,86	13,70 %.

Die Farbstofflösung färbte gebeizte Baumwolle mit hellblaugrünem Tone an.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitroorthotoluidin in Salzsäure.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-amido-3_3-methyl-5_3-nitrotriphenylmethan.

Verlauf und Bearbeitung gestalten sich wie oben. Der Leukokörper wurde zunächst als grünes Pulver erhalten. Dasselbe ist in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol löslich, in Ligroin unlöslich. Durch Lösen in Äther und fällen mit Ligroin ist der Körper analysenrein erhältlich.

0,1091 g Substanz gaben bei 18° und 746 mm 13,3 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,85	13,75 %.

Gebeizte Baumwolle wird von der Farblösung dunkelbau gefärbt.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitroorthotoluidin in konz. H_2SO_4.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-4_3-methyl-6_3-nitrotriphenylmethan.

Behufs Reinigung wurde die Leukoverbindung in Toluol gelöst und mit Ligroin gefällt.

0,1637 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm 20 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,85	13,76 %.

Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle hellblaugrün.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und o-Nitrodimethyl-p-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 15 e″ A).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-dimethylamido-4_3-nitro-5_3-methyltriphenylmethan.

Die Leukobase ist von harziger Beschaffenheit. Die mittels Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydierte Leukobase färbte tannierte Baumwolle intensiv blau.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und o-Nitrodimethyl-p-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 15 e′ A).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dimethylamido-5_3-nitro-6_3-methyltriphenylmethan.

Auch diese Leukoverbindung ist von teerartiger Konsistenz. Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle grün.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitrodimethylorthotoluidin in Salzsäure.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-dimethylamido-3_3-methyl-5_3-nitrotriphenylmethan.

Die Kondensation ist nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Die Leukobase fällt teerartig aus, wird jedoch beim Trocknen über Phosphorpentoxyd fest. Um sie analysenrein zu gewinnen, löst man in Toluol und fällt mit Ligroin aus.

0,1520 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 17,0 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96	12,85 %.

Gebeizte Baumwolle wird von der Farbstofflösung intensiv blau gefärbt.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitrodimethyl-o-toluidin in konzentr. H_2SO_4 (s. Tab. 15 A e).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dimethylamido-4_3-methyl-6_3-nitrotriphenylmethan.

Nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erhitzt man nach drei Stunden im Ölbade auf 120°. Die Leukobase ist durch Trocknen über Phosphorpentoxyd fest zu erhalten, und läßt sich durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin rein gewinnen.

0,1216 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 13,6 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96	12,8 %.

Tannierte Baumwolle wird durch die Farblösung hellgrün gefärbt.

Kondensationen mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol.

Tetraäthyldiamidobenzhydrol und Dimethyl-m-toluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 12 β 2).

$4_1,4_2$-Tetraäthyldiamido-3_3-dimethylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die dunkelgrüngefärbte Leukobase fällt schmierig aus. Das Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffes stellt rotbraune Kristalle vor, deren Lösung gebeizte Baumwolle blau färbt.

Tetraäthyldiamidobenzhydrol und Diäthylparatoluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 12 β 3).

$4_1,4_2$-Tetraäthyldiamido-3_3-diäthylamido-6_3-methyltriphenylmethan.

Die Leukobase ist ein brauner, halbfester Körper. Das Chlorzinksalz der Farbbase bildet bronzeglänzende Kristalle, deren Lösung tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle blau färbt.

Tetraäthyldiamidobenzhydrol und Diäthyl-m-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 12 α 1).

$4_1,4_2$-Tetraäthyldiamido-2_3-methyl-4_3-diäthylamidotriphenylmethan.

Die Leukobase ist ein brauner Körper. Das Chlorzink-

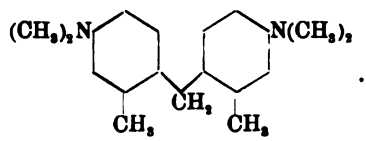
salz des Farbstoffs bildet braune glänzende Kristalle und färbt gebeizte Baumwolle blau.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

Das Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurde auf folgende Arten hergestellt:

1. Durch Oxydation von Tetramethyldiamidoditolylmethan
   a) mittels Bleisuperoxyd
   b) durch elektrolytische Oxydation.
2. Durch Reduktion von Tetramethyldiamidoditolylketon mittels des elektrischen Stromes.

Darstellung von Tetramethyldiamidoditolylmethan,



1. 40 g Dimethyl-m-toluidin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und 30 ccm rauchende Salzsäure zugegeben. Nach dem Abkühlen wurde mit 12,5 ccm (40proz.) Formaldehyd versetzt und das Ganze in Wasser gestellt, wobei sich die Flüssigkeit hellbraun färbte. Nach drei- bis vierstündigem Stehen wurde noch etwas erwärmt und hierauf die abgekühlte Lösung in eine konzentrierte, mit Eisstücken beschickte Lösung von Natriumacetat gegossen. Das Kondensationsprodukt fiel in öligen Perlen aus, welche nach kurzer Zeit zu weißen Kristallen erstarrten. Das überschüssige Dimethyl-m-toluidin wurde durch Wasserdampf abgeblasen. Die Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert. Das Tetramethyldiamidoditolylmethan bildet rein weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ, diejenige an reinem Material beträgt 90 %.

2. 25,4 g Dimethylmetatoluidin wurden mit dem gleichen Gewicht konz. Salzsäure (1,96) gemischt und nach dem Erkalten mit 7,5 g Formaldehyd (40prozent.) versetzt. Die klare Mischung wird einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf kurz aufgekocht, mit Natronlauge übersättigt, und das im Überschuß vorhandene Dimethyl-m-toluidin im Dampfstrom

abgetrieben. Die oben auf der Flüssigkeit schwimmende ölige Schicht des Methankörpers erstarrt alsbald kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man die weißen Blättchen von Schmelzp. 82°. Die Ausbeute ist wie oben.

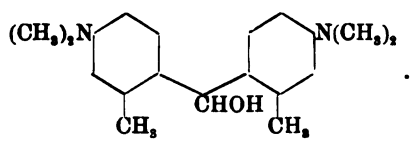
0,2589 g Sabstanz gaben bei 17° und 758 mm 22,3 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,95	9,93 %.

Oxydation von Tetramethyldiamidoditolylmethan zu Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

a) mittels Bleisuperoxyd:

28 g Tetramethyldiamidoditolylmethan wurden unter Erwärmen in verdünnter Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd oxydiert. Zur Entfernung des Bleioxyds wurde die entsprechende Menge Glaubersalz zugegeben und ohne Aufzukochen nach längerem Stehen vom Bleisulfat abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Hydrol durch Ammoniak als hellgraubraunes Pulver gefällt, welches aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Es zeigte keinen fixen Schmelzpunkt.



b) auf elektrolytischem Wege:[1])

20 g Tetramethyldiamidoditolylmethan wurden in 28 ccm 12prozent. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung bis zur schwachsauren Reaktion mit Natronlauge abgestumpft. Als Anode fungierte ein Bleibecher, die Kathode bestand aus einem Bleizylinder, der von innen mit Wasser gekühlt werden konnte. Die Stromstärke betrug 2 Ampère pro Quadratdezimeter. Bei Stromschluß färbte sich die Lösung sofort hellblau, und behielt diese Färbung während der ganzen Dauer der Elektrolyse bei. Nach Durchgang der doppelten berechneten Strommenge wurde der Elektrolyt noch mit 1,5 l

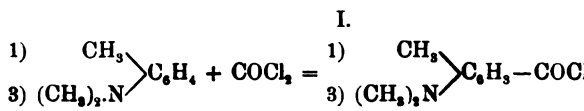
[1]) Escherich und Moest, Zeitschr. f. Elektr. Chem. 8, 849 (1900).

Wasser verdünnt und das Tetramethyldiamidoditolylhydrol als hellbraunes Pulver mit einem Stich ins Rötliche gefällt. Die Ausbeute war quantitativ.

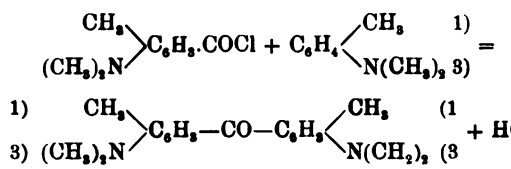
Darstellung von Tetramethyldiamidoditolylketon durch Kondensation von Dimethyl-m-toluidin mit Phosgen.

In Dimethyl-m-toluidin wurde so lange Phosgen eingeleitet, bis das Reaktionsprodukt stark den Geruch des letzteren besaß. Zu dem entstandenen Kristallbrei wurde noch die gleiche Menge Dimethyl-m-toluidin, die ursprünglich angewandt wurde, zugegeben und dann auf 100° erhitzt. Die Temperatur stieg von selbst weiter auf 150° und die zuerst blaugrüne Masse nahm eine tiefgrüne Färbung an. Das überschüssige Dimethyl-m-toluidin wurde durch Wasserdampf übergetrieben, und nach dem Erkalten ein grüner Körper von harziger Beschaffenheit erhalten, der beim Lösen in Salzsäure einen geringen Rückstand hinterließ. Im Filtrat wurde das Keton durch Natronlauge gefällt. Der hellgrüne Körper wird beim Absaugen wieder harzig.

I.



II.



Elektrolytische Reduktion[1]) des Tetramethyldiamidoditolylketons zu dem entsprechenden Hydrol.

9 g Tetramethyldiamidoditolylketon wurden in 50 ccm 20prozent. Schwefelsäure gelöst und in einem Bleigefäß (Kathode) reduziert. Die Anode war ein massiver Bleizylinder, der sich in einer mit 30prozent. Schwefelsäure gefüllten Tonzelle befand. Die Kathode wurde durch fließendes Wasser

[1]) Escherich und Moest, Zeitschr. f. Elektr. Chem. 8, 849 (1900).

gekühlt. Die Stromdichte betrug 15 Ampère pro Quadratdezimeter, die Spannung 3 Volt, die Temperatur schwankte zwischen 30° und 35°. Nach Durchgang von wenig mehr als der berechneten Strommenge wurde der Elektrolyt mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt, auf 0° abgekühlt und das Hydrol durch Natronlauge als weißes Pulver gefällt. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 50°. Beim Stehen an der Luft bräunt sich das Hydrol.

0,1814 g Substanz gaben bei 16° und 747,5 mm 14,65 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,43	9,25 %.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in konz. Schwefelsäure.

Die Kondensation verlief sehr träge; erst nach siebentägigem Erwärmen war sie beendet. Die Leukobase stellte ein hellblaues Pulver dar, das durch Umlösen und Fällen mit Ammoniak gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt war nicht scharf. Bezüglich der Reaktionsprodukte verweisen wir auf die in der Einleitung gegebenen Ausführungen.

0,1017 g Substanz gaben bei 16° und 745 mm 9,9 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,26	11,15 %.

Bei der Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung entstand ein Farbstoff, dessen Lösung tannierte Baumwolle erdigblau ohne besondere Intensität färbte.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in Salzsäure.

Im Gegensatz zur Schwefelsäurekondensation verläuft die in Salzsäure innerhalb dreier Stunden. Die Leukobase ist ein weißes, schwachbläulich angehauchtes Pulver, das ebenfalls durch Umlösen und Fällen mit Ammoniak gereinigt wurde.

0,1505 g Substanz gaben bei 16° und 748 mm 14,6 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,26	11,1 %.

In der Einleitung wurde bereits erörtert, daß es sich um kein einheitliches Produkt handelt. Durch Oxydation wird ein stumpfes Blau ohne Intensität gewonnen.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-2_3-amido-triphenylmethan (s. Tab. 18 a)

wurde nach Noeltings[1]) Angaben bereitet. Noelting gibt an, daß diese Amidoleukobase leicht zersetzlich und nicht oxydierbar sei. Wir erhielten ein abweichendes Resultat. Die Leukobase ist eine bräunlichweiße Substanz, die nicht zersetzlich ist. Umkristallisiert ist sie rein weiß und besitzt den Schmelzp. 90°. Sie ist auch oxydierbar, gibt jedoch eine wenig intensive Farbstofflösung, die tannierte Baumwolle schwach grünlich mit erdigem Ton anfärbt. Oxydiert man die essigsaure Lösung der Amidoleukobase, so ist die Farblösung bei Zugabe von Bleisuperoxyd in der Kälte blau. Beim Erwärmen wird die Lösung mißfarben, in der Siedehitze grün, und diese Farbe behält sie auch nach dem Erkalten bei. Diese grüne Lösung färbt tannierte Baumwolle blau.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethylanilin in konz. Schwefelsäure.

Die Kondensation braucht mehrere Tage zur Beendigung. Die Leukobase wurde als hellbraunes Pulver erhalten, das durch Umlösen mit Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt werden kann. Schmelzp. 85°.

0,1834 g Substanz gaben bei 16° und 730 mm 17,0 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,5	10,32 %.

Die durch Oxydation erhaltene Farbstofflösung färbte gebeizte Baumwolle blau ohne Intensität.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethylanilin in Salzsäure.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-4_3-dimethylamido-triphenylmethan.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1,21 g Dimethylanilin wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst und unter Zugabe von 5 ccm absoluten Alkohol und 10 ccm Wasser am Rückflußkühler erwärmt. Schon nach einer Stunde war die Kon-

[1]) Noelting, Ber. 24, 560.

densation beendet. Die Leukobase wird als weißer Niederschlag erhalten. Führt man die Kondensation ohne Alkohol aus, so bedarf sie der dreifachen Zeit. Aus Benzol und Ligroin läßt sich die Leukobase umkristallisieren. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf[1]) (ca. 98°).

0,1625 g Substanz gaben bei 16° und 730 mm 15,1 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,5	10,4 %.

Die Leukobase liefert bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mittels Bleisuperoxyd einen Farbstoff, der intensiv blau färbt.

Die gleiche Leukobase erhielt Noelting[2]) früher durch Kondensation von Dimethylparaamidobenzaldehyd mit Dimethylmetatoluidin (Hexamethyltriamidophenylditolylmethan).

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und o-Toluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 13 β 1).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amido-4_3-methyltriphenylmethan.

Die Darstellung ist wie in den übrigen Fällen. Die Kondensation bedarf bis zur Vollendung 8 Stunden. Die braungefärbte Rohleukobase wird durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt. Schmelzp. 120°.

0,1323 g Substanz gaben bei 16° und 755,5 mm 12,4 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,8 %.

Oxydationsmitteln wandeln in ein schwaches Blaugrün.

Durch Diazotieren wurde aus der eben beschriebenen Leukobase

$4_1,2_1$-$4_2,2_2$-Dimethylamido-methyl-4_3-methyltriphenylmethan gewonnen, das ein gelbes sandiges Pulver vorstellt. Durch Oxydation dieses di-ortho-, para-methylierten Malachitgrüns wird ein schwaches gelbstichiges Grün erzeugt im Gegensatz zum p-Methylmalachitgrün von Gerlinger[3]), das intensiv gelbstichiges Grün vorstellt. Das Resultat blieb das nämliche,

[1]) Noelting, Ber. 24, 561.
[2]) Noelting, a. a. O. S. 561.
[3]) P. Gerlinger, Dissert. S. 39. (Basel 1904.)

gleichviel ob mit Bleisuperoxyd oder mit Chloranil oxydiert wurde.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und o-Toluidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 1).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-methyl-4_3-amido-triphenylmethan.

Dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade genügt zur Beendigung der Kondensation. Die Leukobase ist ein hellgraues Pulver, das durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt wird. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf.

0,1255 g Substanz gaben bei 16° und 745 mm 11,7 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,7 %.

Die Farbstofflösung lieferte ein schwaches Blau.

Durch Diazoreaktion wurde aus der Leukobase das

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-methyltriphenylmethan

als gelbes Pulver erhalten; das bei der Oxydation sowohl mit Bleisuperoxyd, als mit Chloranil ein schwaches blaugrün ergab, während das m-Methylmalachitgrün[1]) intensives Blaugrün erzeugt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und m-Toluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 13 β 2).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-2_1, 2_2-methyl-3_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation ist nach achtstündigem Erwärmen beendet. Die graugefärbte Rohleukobase wird mit Hilfe von Benzol-Ligroïn gereinigt.

0,2001 g Substanz gaben bei 16° und 736 mm 18,95 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,69 %.

Die Farblösung bietet ein schwaches Blau.

---

[1]) P. Gerlinger, Dissert. S. 37.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und m-Toluidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 1).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-2_3-methyl-4_3-amido-triphenylmethan.

Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Kondensation beendet. Die mittels Benzol-Ligroïn gereinigte Leukobase schmilzt bei 115°.

0,1201 g Substanz gaben bei 16° und 736 mm 11,4 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,72 %.

Die Farbstofflösung ist ein ganz schwaches Blaugrün.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paratoluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 13 β 3).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-3_3-amido-6_3-methyl-triphenylmethan.

Die nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade resultierende braune Leukobase kann aus Benzol-Ligroïn kristallisiert werden.

0,1341 g Substanz gaben bei 16° und 743,5 mm 12,8 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	10,9 %.

Durch Oxydation wird eine schwachgrüne Farblösung erzeugt.

Durch Diazotierung wird aus dieser Leukobase das

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-6_3-methyltriphenylmethan

als gelbliches Pulver erhalten, das bei der Oxydation ein schwaches Blaugrün liefert. Das o-Methylmalachitgrün[1]) hingegen bildet eine intensiv blaugrüne Farblösung.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paratoluidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 3).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-2_3-amido-5_3-methyl-triphenylmethan.

Kondensationszeit bei Wasserbadtemperatur 3 Stunden. Die Rohleukobase ist hellbraun, sie wird aus Benzol-Ligroïn

[1]) P. Gerlinger, Dissert. S. 33.

gereinigt. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, von 62° ab sintert die Base.

0,0894 g Substanz gaben bei 16° und 743,5 mm 8,55 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85	11,0 %.

Die Farbstofflösung färbt schwach grünblau.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethyl-o-toluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 13 β 5).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-dimethylamido-4_3-methyltriphenylmethan.

Die hellbraune Leukobase wird mit Benzol-Ligroïn gereinigt. Sie sintert bei 98°; der Schmelzpunkt ist nicht scharf.

0,1824 g Substanz gaben bei 17° und 745 mm 16,8 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	9,95 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farbstofflösung schwach grün gefärbt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethyl-o-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 5).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-methyl-4_3-dimethylamidotriphenylmethan.

Die grauweiße Leukobase ist aus Alkohol kristallisierbar, und fällt in fast weißen Flocken aus.

0,1190 g Substanz gaben bei 16° und 715 mm 10,45 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	10,08 %.

Gebeizte Baumwolle wird schwach hellblau gefärbt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethyl-m-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 13 β 6).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-dimethylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Zur Vollendung der Kondensation werden 25 Stunden beansprucht. (Wasserbadtemperatur). Die weißgraue Leukobase wird durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn rein erhalten.

0,1824 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 15,9 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	10,0 %.

Die Farbstofflösung färbt schwach hellblaugrün.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethyl-m-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 6).

$4_1, 4_3$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-2_3-methyl-4_3-dimethylamidotriphenylmethan.

Dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade genügt zur Beendigung der Kondensation. Die weißgraue Leukobase wird mit Benzol und Ligroïn gereinigt.

0,1832 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 14,4 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	10,3 %.

Die Farbstofflösung zeigt ein ziemlich intensives Blau.

Die nämliche Leukobase erhielt Noelting[1]) auf andrem Wege (Hexamethyltriamidotritolylmethan).

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethyl-p-toluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 13 β 7)

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-3_3-dimethylamido-6_3-methyltriphenylmethan.

Nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war alles Hydrol verschwunden. Die Leukobase wurde aus Benzol und Ligroïn umkristallisiert.

0,1256 g Substanz gaben bei 16° und 730 mm 11,1 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	9,9 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farbstofflösung schwachblaugrün gefärbt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethyl-p-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 7).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-2_3-dimethylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Nach fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist

[1]) Noelting, Ber. 24, 561.

kein Hydrol mehr nachweisbar. Die mit Benzol-Ligroïn gereinigte Leukobase zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

0,1101 g Substanz gaben bei 16° und 735,5 mm 9,8 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	10,0 %.

Durch Oxydation wird ein schwaches Blau erzielt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und monäthyl-p-toluidin in konz. H_2SO_4 (s. Tab. 13 β 4).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-Monäthylamido-6_3-methyltriphenylmethan.

Die hellgraue Leukobase wurde durch Umlösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak rein erhalten.

0,1402 g Substanz gaben bei 16° und 735,5 mm 12,4 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	10,0 %.

Die Farbstofflösung färbt schwachgrün.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Monäthyl-p-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 4).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-2_3-monäthylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die nach fünfstündigem Erwärmen gewonnene Rohleukobase stellt ein hellrötlichbraunes Pulver dar, das durch Benzol und Ligroïn rein erhalten wurde.

0,1813 g Substanz gaben bei 16° und 735 mm 16,1 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1	10,01 %.

Bei der Oxydation wurde ein schwaches Blaugrün erzeugt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthoxylidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 13 β 8).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amido-$4_3,5_3$-methyltriphenylmethan.

Die hellgraue Leukobase wurde nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gewonnen und aus Benzol-Ligroïn umkristallisiert.

0,1440 g Substanz gaben bei 24° und 746 mm 13,55 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49	10,40 %.

Die Oxydation verläuft sehr schlecht. Die Farbstofflösung ist schwach bräunlich gefärbt. Der Farbstoffcharakter ist eingebüßt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthoxylidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 8).

$4_1, 4_2$-Tetramethytdiamido-$2_1, 2_2$-methyl-$2_3, 3_3$-methyl-4_3-amidotriphenylmethan.

Bei Wasserbadtemperatur ist die Kondensation nach drei Stunden beendet. Die hellgraue Leukobase wird aus Toluol umkristallisiert.

0,1050 g Substanz gaben bei 24° und 746 mm 10,15 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49	10,38 %.

Die Farblösung ist schwach blaugrün.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metaxylidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 13 β 9).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-3_3-amido-$4_3, 6_3$-methyltriphenylmethan.

Die nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erhältliche hellgraue Leukobase ist aus Toluol und Ligroïn umkristallisierbar.

0,1920 g Substanz gaben bei 25° und 746 mm 18,05 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49	10,85 %.

Bei der Oxydation wurde nur eine schmutzigbraune Lösung ohne Intensität erhalten.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metaxylidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 9).

$4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-2_3-amido-$3_3, 5_3$-methyltriphenylmethan.

Nach Ablauf von 3 Stunden ist bei Wasserbadtemperatur alles Hydrol verschwunden. Die hellrötlichbraune Leukobase wird aus Benzol-Ligroïn gereinigt.

0,0864 g Substanz gaben bei 24° und 746 mm 8,15 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49	10,41 %.

Bei der Oxydation wird ein schwaches Hellgrün erzeugt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und p-Xylidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 13 β 10).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-2_3-methyl-3_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation beansprucht achtstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Die hellblaue Leukobase wird aus Benzol-Ligroïn gereinigt.

0,1209 g Substanz gaben bei 25° und 747 mm 11,4 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49	10,35 %.

Bei der Oxydation wurde lediglich eine bräunliche Lösung erhalten.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paraxylidin in Salzsäure (s. Tab. 13 α 10).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-methyl-4_3-amido-6_3-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation ist nach vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Die olivgrüne Leukobase läßt sich aus Benzol-Ligroïn umkristallisieren.

0,1728 g Substanz gaben bei 25° und 747 mm 16,25 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49	10,43 %.

Die Farbstofflösung ist ein schwaches Grün.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthonitro-paratoluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 15 B e').

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amido-5_3-nitro-6_3-methyltriphenylmethan.

Erst nach achttägigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist alles Hydrol verschwunden. Die gelbbraune Leukobase wird mit Benzol-Ligroïn gereinigt.

Bei der Oxydation entsteht eine schmutzigbraune Lösung.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthonitro-p-toluidin in Salzsäure (s. Tab. 15, B e′).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-2_3-amido-4_3-nitro-5_3-methyl-triphenylmethan.

Nach 8 Stunden Erwärmen auf dem Wasserbade wird ein olivgrüner Leukokörper erhalten, der aus Benzol-Ligroïn zu reinigen ist.

Bei der Oxydation wird eine schwach blaugrüne Farbstofflösung erzeugt.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paranitro-orthotoluidin in konz. Schwefelsäure (s. Tab. 15, B e).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amido-4_3-methyl-6_3-nitro-triphenylmethan.

Zur Beendigung der Kondensation ist mehrtägiges Erwärmen bei Wasserbadtemperatur nötig. Die gelbbraune Leukobase kann mittels Benzol-Ligroïn gereinigt werden.

Die Oxydation ergibt wieder eine mißfarbene Lösung, wie bei den Kondensationen mit Orthonitroparatoluidin.

Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parnitroorthotoluidin in Salzsäure.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-methyl-4_3-amido-6_3-nitro-triphenylmethan.

Das Hydrol erscheint nach achtstündigem Erwärmen. Die olivgrüne Leukobase läßt sich durch Benzol-Ligroïn reinigen.

Bei der Oxydation wird eine schwach blaugrüne Farbstofflösung erzeugt.

Einwirkung von 1,2,4-Chlorbinitrobenzol auf verschiedene Leukobasen.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf die Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in konz. Schwefelsäure.

3,4 g obiger Leukobase und 2 g Chlorbinitrobenzol werden in absol. Alkohol gelöst und $1^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure wird die

berechnete Menge Natriumacetat zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich die Dinitrophenylleukobase als dunkelrotes Pulver ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 154° (nicht scharf).

0,0849 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm 10,3 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,62	13,69 %.

Aus der alkoholischen Mutterlauge fiel beim Stehen ein orangegelb gefärbter Körper vom Schmelzpunkt 171° aus. In der Einleitung wurde des Näheren dargetan, daß der angewandte Leukokörper wahrscheinlich gleichzeitig o-, m- und p-Amidoverbindung enthält.

Wird der Dinitrophenylleukokörper in der üblichen Weise mit Bleisuperoxyd oxydiert, so verdickt das Ganze. Beim Verdünnen mit Wasser findet weitgehende Hydrolyse statt.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf die Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in Salzsäure.

Die Dinitrophenylleukobase wurde analog der vorhergehenden bereitet und stellt ein rotbraunes Pulver dar, das durch Umlösen und Fällen gereinigt wird. Bei der Oxydation zeigen sich die nämlichen Erscheinungen wie im vorhergehenden Falle.

Beide Dinitrophenylleukobasen, in Salzsäure gelöst, färben tannierte Baumwolle. Das Kondensationsprodukt aus Hydrol und Anilin in konz. Schwefelsäure stark grünlichgelb, dasjenige in Salzsäure mehr reingelb.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf o-Aminoleukomalachitgrün (s. Tab. 17, a).

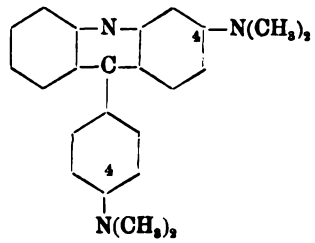
$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-dinitrophenylamidotriphenylmethan.

Das o-Aminoleukomalachitgrün[1]) wurde in alkoholischer Lösung mit Chlorbinitrobenzol kondensiert. Das Kondensationsprodukt ist ein gelbroter Körper. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd tritt Verdickung ein. Die salzsaure Lösung der

[1]) O. Fischer und C. Schmidt, Ber. 17, 1891.

Leukobase ist gelb und färbt tannierte Baumwolle ziemlich reingelb an.

Wir waren ursprünglich geneigt, das merkwürdige Verhalten des Ortholeukokörpers bei der Oxydation mit einer Abspaltung des Dinitrophenylrestes und Bildung eines tetramethylierten Chrysanilins



zu erklären, wie es O. Fischer und C. Schmidt[1]) durch Oxydation des o-Aminoleukomalachitgrüns für sich durch Schmelzen mit syrupförmiger Arsensäure bei 160°—170° gewonnen haben, indem wir ein ähnliches Verhalten wie bei der entsprechenden Acetylleukobase voraussetzten. Nach den neueren Untersuchungen von A. v. Baeyer und Viktor Villiger[2]) tritt hierbei jedoch keine Acetylabspaltung ein, sondern es entsteht das Anhydrid der acetylierten Karbinolbase. Ähnliche Verhältnisse walten vielleicht auch bei unserer Verbindung ob, deren Klärung noch erfolgen muß.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf m-Aminoleukomalachitgrün (s. Tab. 17, b).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dinitrophenylamidophenylmethan.

Diese Verbindung, deren Darstellung den vorigen entspricht, ist ein cochenillefarbener Körper. Um ihn zu oxydieren, wurde er in konz. Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt (die Lösung hydrolisiert nicht) und mit Bleisuperoxyd oxydiert. Es entstand eine smaragdgrüne Lösung, aus welcher der Farbstoff in Form rotglänzender Kristalle ausgesalzen werden kann. Tannierte Baumwolle färbt derselbe gelbstichig grün. Die

---

[1]) C. Schmidt, Diss. S. 23.

[2]) v. Baeyer und Villiger, Ber. 36, 2784.

salzsaure Lösung der Leukobase färbt tannierte Baumwolle reingelb.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf p-Aminoleukomalachitgrün (s. Tab. 17, c).

Die Dinitrophenylverbindung ist eine gelbraune Substanz. Bei der Oxydation tritt wie bei der Orthoverbindung Verdickung ein. Die salzsaure Lösung der Leukobase färbt tannierte Baumwolle schwach schwefelgelb.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-4_3-methyltriphenylmethan (s. Tab. 21, c).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dinitrophenylamido-3_3-amido-4_3-methyltriphenylmethan.

5,4 g Leukobase werden mit 3 g Chlorbinitrobenzol und 35 ccm Alkohol drei Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Teil filtriert, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt. Bei 100° getrocknet stellt die Verbindung einen rotbraunen Körper dar.

0,0629 g Substanz gaben bei 14° und 738 mm 7,25 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33	13,20 %.

Wird die Leukobase in der üblichen Weise oxydiert, so erhält man einen brauchbaren grünen Farbstoff.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dinitrophenylamido-5_3-methyltriphenylmethan (s. Tab. 21, b).

1,75 g der Leukobase aus Hydrol und m-Toluidin in konz. Schwefelsäure werden mit 1,0 g Chlorbinitrobenzol in 20 ccm absoluten Alkohol unter Zugabe von 0,66 g Natriumacetat erhitzt. Die Dinitrophenylleukobase ist ein gelbbrauner Körper vom Schmelzpunkt 200°—201°.

0,0944 g Substanz gaben bei 15° und 740 mm 10,88 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33	13,25 %.

Bei der Oxydation der essigsauren Lösung mit Bleisuperoxyd entsteht ein intensives, aber erdiges Grün. Die salzsaure Lösung der Leukobase färbt tannierte Baumwolle zitronengelb.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dinitrophenylamido-6_3-methyltriphenylmethan (s. Tab. 21 *a*).

Zur Verwendung gelangt das Kondensationsprodukt aus Hydrol und p-Toluidin in konz. Schwefelsäure[1]). Die Darstellung ist wie die vorhergehende. Die Leukobase besizt eine dunkelrote Farbe; aus Toluol und Ligroïn ist sie umkristallisierbar.

0,1737 g Substanz gaben bei 19° und 753 mm 21,2 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33	13,35 %.

Durch Oxydation wird ein sehr intensives Grün erhalten.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dinitrophenyl-äthylamido-6_3-methyl-triphenylmethan.

Die bei 100° getrocknete Leukobase ist ein rotbrauner Körper. Die Farbstofflösung färbt intensiv grün.

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-methyl-4_3-dinitrophenylamido-triphenylmethan (s. Tab. 22 *b*).

Die Leukobase aus Hydrol und m-Toluidin in Salzsäure wird analog den vorhergehenden mit Chlorbinitrobenzol kondensiert. Das Dinitrophenylprodukt ist ein rotbrauner Körper vom Schmelzpunkt 197°. Bei der Oxydation wird ein intensives, aber erdiges Grün erzeugt, das fast genau wie das entsprechende aus dem Schwefelsäurekondensationsprodukt erhaltene, nuanciert ist (s. Einleitung).

Versuche, Hydrol mit 2,4-Dinitrophenylorthotoluidin, 2,4-Dinitrophenylmetatoluidin, 2,4-Dinitrophenylparatoluidin und mit 2,4-Dinitromethyldiphenylamin zu kondensieren, verliefen resultatlos. Wir hegten die Erwartung, daß auf diese Weise direkt die nämlichen Verbindungen entstehen würden, wie wenn in die fertig gebildeten Leukobasen aus Hydrol und o-, m-, p-Toluidin nachträglich der Dinitrophenylrest in die Amidogruppe

[1]) D.R.P. 54118.

eingeführt werden. Die aus den Dinitrophenylaminen erzeugten Leukokörper stellen schwarze Pulver vor, deren Analysenresultat ziemlich von dem für die auf letztere Art gewonnenen Leukokörper abweicht.

Z. B. Leukokörper aus Hydrol und Dinitrophenylorthotoluidin in konz. Schwefelsäure:

0,0762 g Substanz gaben bei 20° und 749 mm 8,2 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33	12,28 %.

Daß eine Kondensation eintritt, ergibt sich aus der bei der Oxydation erzeugten grünen Farbstofflösung.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf die Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in Schwefelsäure.

Die Darstellungsweise unterscheidet sich nicht von der beim gewöhnlichen Hydrol gegebenen. Die Dinitrophenylleukobase ist ein braunroter Körper.

Die erhaltene Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle schwach erdiggrün.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf die Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in Salzsäure.

Die Farbstofflösung färbte schwach blau.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-2_3-amino-triphenylmethan[1]) (s. Tab. 19, a).

Die Dinitrophenylleukobase besitzt eine rotbraune Farbe. Bei der Oxydation tritt keine Verdickung ein. Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle schmutziggrün.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-aminotriphenylmethan (s. Tab. 19, b).

Aus der rotbraunen Leukobase wird durch Oxydation eine schwachgrüne Farbstofflösung erhalten.

[1]) O. Fischer und C. Schmidt, Ber. 17, 1891.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-4_3-aminotriphenylmethan (s. Tab. 19 *c*).

Die Dinitrophenylleukobase ist ein braunes Pulver. Durch Oxydation entsteht eine stumpfgrüne Farblösung.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amino-6_3-methyltriphenylmethan (s. Tab. 23, *b*).

$4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-dinitrophenylamido-6_3-methyltriphenylmethan.

Die Leukobase ist ein gelber Körper.

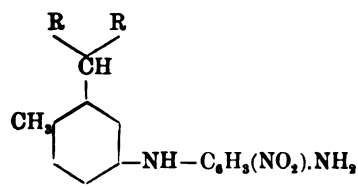
0,0912 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm 9,8 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,28	12,06 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farbstofflösung schwach gelbgrün gefärbt.

Reduktion von $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dinitrophenylamido-6_3-methyltriphenylmethan.

Die salzsaure Lösung der Dinitrophenylleukobase (Hydrol + p-Toluidin in konz. H_2SO_4) wird mit Zinkstaub reduziert und die schwach gelbe Lösung mit überschüssiger Natronlauge gefällt. Es resultierte eine kakaofarbene Leukobase. 2,3 g derselben wurden gelöst und mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd oxydiert. Es zeigte sich, daß überoxydiert war. Es wurde nun angenommen, daß die Leukoverbindung noch eine unreduzierte Nitrogruppe enthalte:



und die Oxydation auf Grund dieser Annahme so geleitet, daß 2,5 g Leukobase mit der angewandten Menge Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydiert wurden. Man erhält so eine äußerst intensive blaugrüne Farbstofflösung. Analysenrein

wurde die Nitroamidoleukoverbindung noch nicht erhalten. Voraussichtlich wird die zur Amidogruppe paraständige Nitrogruppe reduziert, da bei den aus der Kondensation von Chlorbinitrobenzol mit Anilin oder Orthotoluidin derivierenden Verbindungen mit alkalischen Reduktionsmitteln die der Imidgruppe benachbarte Nitrogruppe Reduktion erfährt.[1])

Reduktion von $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-dinitrophenylamido-5_3-methyltriphenylmethan.

Die Dinitrophenylleukobase wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung reduziert.

Nach Zusatz von überschüssigem Alkali erhält man die reduzierte Leukobase als braunen Körper. Die unter Annahme einer reduzierten Nitrogruppe ausgeführte Oxydation führt zu einer Farbstofflösung, die tannierte Baumwolle stahlblau färbt.

Von einigen Leukobasen mit metaständigen Amidogruppen wurden die Acetyl- und Paratoluolsulfoverbindungen hergestellt, deren Farblösungen grün färben.

Würzburg, Dezember 1904, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

[1]) D.R.P. 85388.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

50. Beitrag zur Kenntnis der Lossenschen Umlagerung;

von

E. Mohr.

Lossen[1]) hat gezeigt, daß die aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin darstellbare Dibenzhydroxamsäure bei verschiedenen Reaktionen Anilinderivate liefert; bei der trockenen Destillation der Säure entsteht Phenylisocyanat und Benzanilid; das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure zerzetzt sich mit Wasser schnell und glatt unter Bildung von benzoësaurem Kalium und symmetrischem Diphenylharnstoff. Eine Reihe ähnlicher Umsetzungen erleidet das dibenzhydroxamsaure Kalium bei der Umsetzung mit Alkoholen, Ammoniak, Aminen und Hydrazin.[2]) Es entstehen immer Acylderivate des Anilins: Benzanilid, Harnstoffe, Urethane usw. Zum Zweck der Überführung von Benzoësäure in Anilin vermittels der Dibenzhydroxamsäure mußten daher nach den bisherigen Angaben zum Schluß immer noch diese Acylderivate des Anilins hydrolytisch gespalten werden. In den folgenden Zeilen wird gezeigt, daß man diese hydrolytische Spaltung überflüssig machen kann. Bei Einhaltung bestimmter, einfacher Versuchsbedingungen (Anwendung sehr verdünnter, überschüssiger Alkalilauge) kann man in einer einzigen Operation Dibenzhydroxamsäure in Benzoësäure, Kohlensäure und Anilin umwandeln[3]). Überhaupt scheint Anilin immer dann zu entstehen (manchmal

---

[1]) Ann. Chem. 175, 313 (1875).

[2]) Thiele u. Pickard, das. 309, 190 (1899).

[3]) Hierdurch wird die praktische Durchführung der Lossenschen Umlagerung wesentlich vereinfacht, so daß sie meines Erachtens sehr wohl mit der Hofmannschen und Curtiusschen Reaktion konkurrieren kann, namentlich dann, wenn das Chlorid der zu verarbeitenden Säure in hinreichender Menge zur Verfügung steht.

allerdings nur in sehr geringer Menge), wenn die Alkalisalze der Dibenzhydroxamsäure in wässriger oder alkalischer Lösung erwärmt werden[1]). Nach den Versuchen von Lossen und seinen Schülern[2]) entsteht aus Dibenzhydroxamsäure beim Erwärmen mit Wasser und einem Molekül Natrium- oder Kaliumhydroxyd Diphenylharnstoff und Benzoësäure, bei Anwendung von zwei Molekülen Alkali hingegen Monobenzhydroxamsäure und Benzoësäure. Nach meinen Versuchen ist die Menge des Alkalis nicht der einzige ausschlaggebende Faktor, sondern es ist außer der Menge auch die Alkalikonzentration von großem Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Erwärmt man Dibenzhydroxamsäure mit einem Molekül Alkali in verdünnter wässriger Lösung, so entsteht außer den bisher schon bekannten Spaltungsprodukten, Diphenylharnstoff, Kohlendioxyd und Benzoësäure, immer auch noch etwas Anilin; daß infolge der Kohlendioxydbildung etwas Dibenzhydroxamsäure unverändert mit ausgefällt wird, ist schon bekannt[3]) und konnte bestätigt werden. Erwärmt man Dibenzhydroxamsäure mit mehr als einem Molekül (2—3 Mol.) Alkali in verdünnter wäßriger Lösung (etwa 0,1-fach normal), so entsteht um so weniger Diphenylharnstoff und um so mehr Anilin, je größer die Menge des verdünnten Alkalis ist; außerdem entsteht immer Monobenzhydroxamsäure. Wendet man konzentrierteres Alkali an (3- bis 6-fach normal), so entsteht fast nur Monobenzhydroxamsäure und Benzoësäure, nebenher aber immer auch etwas Anilin, wenn auch nur in minimaler Menge.

Die Überführbarkeit der Dibenzhydroxamsäure in Anilin mittels überschüssiger, sehr verdünnter Alkalilauge ermöglicht es, selbst sehr geringe Mengen Dibenzhydroxamsäure noch mit Sicherheit schnell und bequem zu erkennen und nachzuweisen

Daß bei den Versuchen mit überschüssigem, verdünntem Alkali so gut wie gar kein Diphenylharnstoff und fast ausschließlich Anilin entsteht, hat seinen Grund darin, daß

---

[1]) Eine sehr ähnliche Beobachtung hat Hantzsch bereits mitgeteilt: Benzhydroxamsäureacetat (Benzacethydroxamsäure) gibt beim Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung Diphenylharnstoff mit etwas Anilin. Ber. 27, 1256 (1894).

[2]) Ann. Chem. 161, 358 (1872); 175, 268 (1875).

[3]) Rotermund, Ann. Chem. 175, 268 (1875).

Phenylisocyanat selbst in sehr schwach alkalischer Lösung und bei sehr niedriger Temperatur (ca. 0°) äußerst schnell in Anilin und Kohlendioxyd zerfällt; Diphenylharnstoff kann also in einigermaßen beträchtlichem Umfange nur in neutraler oder nahezu neutraler Lösung entstehen. Ein sehr kleiner Teil des bei diesen Versuchen nachgewiesenen Anilins kann durch Verseifung des Diphenylharnstoffs durch die verdünnte, heiße Kalilauge entstanden sein; doch zeigen die im experimentellen Teile beschriebenen Versuche, daß diese Verseifung eine nur sehr unwesentliche Nebenreaktion ist.

Zum Schlusse ist noch zu erwähnen, daß bei einigen Versuchen mit überschüssigem, verdünntem Kali einige Zeit nach dem ersten Auftreten des Anilingeruches ein anderer Geruch, nämlich der des Phenylcarbylamins, schwach aber unverkennbar hervortrat; dieser Geruch wurde allmählich stärker, bis der Anilingeruch völlig verdeckt war. Wurde nun angesäuert und wieder alkalisch gemacht, so roch die Lösung nur noch nach Anilin (Phenylcarbylamin wird bekanntlich durch Ansäuern schnell zerstört). Die Entstehung von Phenylcarbylamin bei einer Reaktion, bei der Phenylisocyanat wohl zweifellos das wichtigste Zwischenprodukt ist[1]), ist höchst merkwürdig. Noch merkwürdiger ist, daß etwas Phenylcarbylamin gelegentlich unter noch viel einfacheren Versuchsbedingungen aus Phenylisocyanat zu entstehen scheint (s. Zersetzung des Phenylisocyanats durch kalte, sehr verdünnte Kalilauge). Es ist beachtenswert, daß ein Isomeres des Phenylcarbylamins, das Benzonitril, gelegentlich unter den Zersetzungsprodukten der Dibenzhydroxamsäure und ihres Esters auftritt.[2]) Bei der Hofmannschen Umlagerung ist wiederholt das Auftreten von Isonitrilen beobachtet.[3])

---

[1]) Hantzsch, Ber. 27, 1257 (1894).

[2]) Steiner, Ann. Chem. 178, 235 (1875); Gürke, das. 205, 280, 283, 285 (1880); Pieper, das. 217, 7 (1883).

[3]) A. W. Hofmann, Ber. 15, 766 (1882); 18, 2738 (1885).

Experimenteller Teil.

Dibenzhydroxamsäure, $C_{14}H_{11}O_3N = 241{,}1$.

Eine Lösung von 69,5 g salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und 160 g calcinierter Soda (ca. 1,5 Mol.) in 1,5 l Wasser wurde im Scheidetrichter unter kräftigem Umschütteln bei Zimmertemperatur im Verlauf von etwa 2 Stunden mit 281 g Benzoylchlorid (2 Mol.) versetzt. Dann wurde die wäßrige Lösung von dem salbenähnlichen Niederschlag abgegossen, letzterer mehrere Male in der Reibschale mit wenig Wasser verrieben, mit der vorher abgegossenen wäßrigen Lösung wieder vereinigt und mit dem Rührwerk noch etwa eine halbe Stunde lang gerührt, bis der Niederschlag hart und körnig geworden war. Durch Sodazusatz wurde die Reaktion der Lösung dauernd alkalisch gehalten. Am nächsten Morgen wurde der Niederschlag abfiltriert; das Filtrat reagierte äußerst schwach alkalisch und zeigte die Eisenreaktion der Monobenzhydroxamsäure sehr stark. Der möglichst trocken gesaugte Niederschlag wurde in der Reibschale mit so viel Sodalösung verrieben, daß die wäßrige Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte; dann wurde wieder filtriert und mit Wasser gewaschen. Das noch nicht völlig trockene, nur schwach rötlich gefärbte Rohprodukt wurde einmal aus siedendem Alkohol (D = 0,817) umkristallisiert (auf 1,00 g Rohprodukt 4,2 ccm Alkohol); Ausbeute: 129 g = 53% der theoretischen Menge.

0,2519 g Substanz gaben 12.80 ccm N bei 13,6° und 753,9 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N	5,8	5,9 %.

Diese Dibenzhydroxamsäureprobe begann bei einer mittleren Erwärmungsgeschwindigkeit bei etwa 148°—150° weich zu werden und schmolz bei 159° zu einer nur schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit mit geringer Gasentwickelung. Lossen hat darauf hingewiesen[1]), daß Dibenzhydroxamsäure infolge Zersetzung beim Schmelzen bei ziemlich verschiedenen Temperaturen schmilzt (145°—161°) je nach der Erwärmungs-

[1]) Ann. Chem. 281, 222 (1894).

geschwindigkeit. Wasser, welches bei Zimmertemperatur mit fein zerriebener Dibenzhydroxamsäure geschüttelt worden war, rötete selbst nach einer Stunde blaues Lackmuspapier nicht oder höchstens äußerst schwach. Dibenzhydroxamsäure ist also sicher nur eine sehr schwache Säure.

1,00 g reine Dibenzhydroxamsäure erfordert zur Lösung 5,0—6,0 ccm siedenden Alkohol (D = 0,817); beim Erkalten kristallisiert etwa 0,92 g wieder aus.

Die alkoholische Lösung, aus der das Rohprodukt umkristallisiert war, war bei Zimmertemperatur violettrosa (Farbe des monobenzhydroxamsauren Eisens), in der Siedehitze bräunlich; beim Erkalten trat wieder die Violettrosafärbung hervor; beim starken Einengen fielen nur noch 3,8 g reine Dibenzhydroxamsäure aus.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Dibenzhydroxamsäure wurden 12,05 g Säure [50 M-M][1]) in 80 ccm siedendem, absolutem Alkohol gelöst und hierzu die Lösung von 2,90 g Stangenkali (ca. 51,5 M-M) in 30 ccm absolutem Alkohol hinzugegeben. Die momentan sich ausscheidende weiße Fällung bestand hauptsächlich aus dem Kaliumsalz (Blättchen), enthielt vielleicht aber auch eine kleine Menge freier Säure, denn unter dem Mikroskop waren einzelne Prismen im Präparat zu erkennen; Zusatz von 20 ccm 93-prozent. Alkohol und halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad beseitigte diese Prismen nicht völlig. Bei Wiederholung des Versuchs muß daher die Alkoholmenge wesentlich reichlicher bemessen und die Abscheidung des Salzes durch Verzögerung der Abkühlung verzögert werden. Das Salz löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion.

Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums in wäßriger Lösung.

20 M-M Kaliumsalz (5,59 g) wurden mit 400 ccm Wasser geschüttelt; die nicht völlig klare Lösung wurde auf dem Wasserbad etwa eine halbe Stunde lang erwärmt; hierbei schied sich Diphenylharnstoff und wohl auch etwas unveränderte Dibenzhydroxamsäure als weißer Niederschlag ab; außerdem

[1]) M-M Abkürzung für Milligramm-Molekulargewicht.

entstand noch Anilin, kenntlich am Geruch der Lösung. Nachdem der Kolbeninhalt noch eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbad erwärmt und dann abgekühlt worden war, wurde der weiße Niederschlag abfiltriert und getrocknet (1,91 g); er beginnt bei etwa 160°—167° weich zu werden und ist schon bei 210° vollkommen zu einer roten Flüssigkeit geschmolzen (Schmelzpunkt des reinen Diphenylharnstoffs 235°); auch diese Beobachtung deutet auf eine Beimengung von Dibenzhydroxamsäure. Das Filtrat wurde stark angesäuert, auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit sehr konzentrierter Kalilauge aufgenommen und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers 0,26 g Anilin (2,8 M-M = 14 % der theoretisch möglichen Menge). Identifizierung des Anilins s. S. 144.

Zur Vervollständigung der Beobachtungen wurden noch einige Versuche in der von Rotermund[1]) angegebenen Weise ohne Isolierung des Kaliumsalzes ausgeführt. 20 M-M fein gepulverte Dibenzhydroxamsäure (4,82 g) wurden mit 400 ccm 0,05-fach normaler Kalilauge eine Viertelstunde kräftig geschüttelt; es entstand keine völlig klare Lösung, eine kleine Menge eines weißen Niederschlags blieb ungelöst. Eine abfiltrierte Probe der Lösung gab mit Chlorkalk keine Anilinreaktion. Beim Erwärmen blieb die Lösung zunächst klar; als die Flüssigkeit 65°—68° warm war, begann sie ziemlich plötzlich sich milchig zu trüben und verwandelte sich in weniger als einer Minute in eine äußerst stechend riechende, weiße Emulsion.

Dieser Geruch ist zweifellos der des Phenylisocyanats. Goldschmidt[2]) hat gezeigt, daß unter Bedingungen, die den hier vorliegenden sehr ähnlich sind, nascierendes Phenylisocyanat sich in nachweisbaren Mengen mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Man kann sich übrigens durch einen einfachen Versuch überzeugen, daß Phenylisocyanat durch siedendes Wasser nicht momentan zersetzt wird: etwas weniger als 1,6 g Phenylisocyanat wurde schnell in 250 ccm kräftig siedendes Wasser hineingespült; noch etwa eine Minute hinterher konnte man

[1]) Ann. Chem. 175, 269 (1875).
[2]) Ber. 21, 2559 u. ff. (1888); 25, 1361 (1892).

den stechenden, zu Tränen reizenden Geruch des Phenylisocyanats bemerken.

Unmittelbar nachdem in der Dibenzhydroxamsäurelösung die milchige Trübung und der stechende Geruch entstanden war, wurde eine Probe filtriert, abgekühlt und mit Chlorkalk versetzt; die Probe färbte sich momentan tief violett. Der weißlich getrübte Kolbeninhalt wurde unter Umschütteln noch etwa dreiviertel Stunden bis nahe zum Sieden erwärmt; die Trübung verwandelte sich schnell in einen weißen, flockigen Niederschlag, der nach dem Erkalten abfiltriert und getrocknet wurde (1,74 g); auch diese Diphenylharnstoffprobe schmilzt unscharf: bei etwa 170° beginnt sie weich zu werden und schmilzt unscharf zwischen 227° und 230° unter Gasentwickelung zu einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Das wäßrige, neutral reagierende Filtrat enthielt Anilin, Benzoësäure und vielleicht Spuren von Monobenzhydroxamsäure; Phenylcarbylamingeruch konnte nicht konstatiert werden; es wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft; in der zur Hälfte eingedampften Lösung konnte mit Fehlingscher Lösung kein Hydroxylamin nachgewiesen werden. Isolierung des Anilins wie auf S. 138; Ausbeute 0,23 g = 2,5 M-M. = 12 % der theoretisch möglichen Menge.

Identifizierung des Anilins s. S. 144.

Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums in verdünnter, alkalischer Lösung.

Läßt man wie bei dem soeben besprochenen Versuche auf ein Molekül Dibenzhydroxamsäure ein Molekül Alkali in sehr verdünnter Lösung einwirken, so entsteht primär benzoësaures Kalium und Phenylisocyanat:

$$C_6H_5.C(OK):NO.CO.C_6H_5 = C_6H_5.N:CO + C_6H_5.CO_2K.$$

Da sekundär Phenylisocyanat und Wasser Anilin bezw. Diphenylharnstoff und Kohlendioxyd liefert, so wird ein Teil des noch unveränderten dibenzhydroxamsauren Kaliums in Pottasche und freie Dibenzhydroxamsäure zerlegt, welch letztere den ausfallenden Harnstoff verunreinigt[1]). Anwendung von

[1]) Rotermund, Ann. Chem. 175, 268; s. auch S. 142).

zwei Molekülen Alkali sollte der Theorie nach hinreichen, um Ausfällung unveränderter Dibenzhydroxamsäure zu verhindern und die Gesamtmenge des Isocyanats in Anilin und Kohlensäure zu spalten:

I. $C_6H_5.C(OH):NO.CO.C_6H_5 + KOH = H_2O + C_6H_5.N:CO + C_6H_5.CO_2K$.

II. $C_6H_5.N:CO + H_2O + KOH = \frac{1}{2}C_6H_5.NH_2 + KHCO_3$.

Tatsächlich fällt auch keine oder so gut wie keine Dibenzhydroxamsäure aus, dagegen etwas Diphenylharnstoff, offenbar in Folge davon, daß die Lösung zum Schluß allzuschwach alkalisch wird. Zur vollständigen Unterdrückung der Harnstoffbildung muß man daher mehr als zwei Moleküle Alkali verwenden.

1. Zwei Moleküle verdünnten Alkalis auf ein Molekül Dibenzhydroxamsäure.

20 M-M. pulverisierte Dibenzhydroxamsäure (4,82 g) wurden in 450 ccm 0,089-fach normale Kalilauge (d. i. 40 M-M. KOH) eingetragen; schon nach 1—2 Minuten langem Schütteln war eine vollkommen klare Lösung entstanden. Als die Lösung eine Temperatur von 75°—78° erreicht hatte, begann die Harnstoffabscheidung, jedoch nicht so plötzlich und nicht so reichlich wie bei den vorher beschriebenen Versuchen. Der stechende Phenylisocyanatgeruch war absolut nicht zu bemerken, sondern nur kräftiger Anilin- und später Carbylamingeruch. Der Kolbeninhalt wurde noch fast 2 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt und dann abgekühlt. Ausbeute an Harnstoff (getrocknetes Rohprodukt 0,20 g = 0,9 M-M. = 9 % der theoretisch möglichen Menge. Der Harnstoff beginnt erst bei etwa 230° weich zu werden und schmilzt zwischen 232° und 234°, ist also zweifellos viel reiner, als der bei den vorher beschriebenen Versuchen gewonnene Harnstoff. Das Filtrat gab mit Chlorkalk starke Anilinreaktion, mit Eisenchlorid in sehr schwach salzsaurer Lösung die violettrote Monobenzhydroxamsäurereaktion; Hydroxylamin konnte mit Fehlingscher Lösung nicht nachgewiesen werden; der bereits erwähnte unangenehme Phenylcarbylamingeruch verschwand momentan beim Ansäuern.

Beim Eindampfen des angesäuerten Filtrats schieden sich Benzoësäure und Anilinchlorhydrat als hochrot gefärbter Niederschlag aus; diese Farbe verdankt ihre Entstehung offenbar der Monobenzhydroxamsäure[1]). Während und nach dem Eindampfen konnte im Eindampfungsrückstand kein Hydroxylamin mit Fehlingscher Lösung nachgewiesen werden. Isolierung des Anilins genau wie oben; Ausbeute: 1,01 g braungefärbtes Anilin = 10,8 M-M = 54 % der theoretischen Menge.

Bei einem anderen, in größerem Maßstabe (mit 60 M-M Dibenzhydroxamsäure = 14,47 g) ausgeführten Versuche derselben Art wurde 11 % der theoretisch möglichen Menge Diphenylharnstoff isoliert (Schmelzp. wie auf S. 140 angegeben); das Anilin wurde zur Entfernung der färbenden Substanzen mit Wasserdampf destilliert und im Destillat in Benzanilid übergeführt. Da hierbei nur 10 % der theoretisch möglichen Benzanilidmenge isoliert wurde, so muß bei der Aufarbeitung ein Versehen untergelaufen sein; zweifellos kann die Ausbeute wesentlich höher getrieben werden.

2. Drei Moleküle verdünnten Alkalis auf ein Molekül Dibenzhydroxamsäure.

20 M-M. pulverisierte Dibenzhydroxamsäure (4,82 g) wurde in 745 ccm 0,0805-fach normale Kalilauge (d. i. 60 M-M. KOH) eingetragen; auch hier ging bei sehr kurzem Schütteln die gesamte Säuremenge vollkommen in Lösung. Beim Erwärmen trat minimale Harnstoffabscheidung ein, als die Lösung 85° warm war. Bei 95° wurde die Lösung schwach bräunlich. Anilin- und Carbylamingeruch trat deutlich auf, Phenylisocyanatgeruch war nicht zu bemerken. Der Kolbeninhalt wurde noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Dampfbad erwärmt und dann abgekühlt. Die Diphenylharnstoffmenge war so gering, daß sie nicht vom Filter entfernt werden konnte, obwohl ein sehr kleines Filter verwendet worden war. Das Filtrat enthielt Benzoësäure, Anilin, Monobenzhydroxamsäure, wahrscheinlich auch etwas Phenylcarbylamin (s. o.), aber kein Hydroxylamin; wenigstens

[1]) Nach Lossen (Ann. Chem. 161, 349 [1872]) scheidet sich rohe Monobenzhydroxamsäure meist rot gefärbt ab.

konnte mittels Fehlingscher Lösung keine reduzierende Substanz nachgewiesen werden. Das Filtrat wurde angesäuert und ganz eingedampft; der Rückstand, welcher Fehlingsche Lösung energisch reduzierte, also wohl Hydroxylaminchlorhydrat[1]) enthielt, wurde mit sehr konzentrierter Kalilauge aufgenommen, in einen Kolben gespült und mit Warserdampf destilliert. Das Destillat (Anilinwasser) wurde mit Salzsäure stark angesäuert und eingedampft. Ausbeute: 1,33 g Anilinchlorhydrat = 10,3 M-M. = 51% der theoretisch möglichen Menge.

Diphenylharnstoff.

Die bei den bisher besprochenen Versuchen gewonnenen Quantitäten Diphenylharnstoff, die zum Teil, wie unten gezeigt werden wird, mit Dibenzhydroxamsäure verunreinigt waren, wurden vereinigt und einmal aus absolutem Alkohol umkristallisiert (95 ccm für 3,81 g Rohprodukt).[2]) Beim Erkalten kristallisierten 2,13 g Diphenylharnstoff in fast weißen, schwach rötlich gefärbten[3]) Nadeln aus, welche bei 233° weich zu werden beginnen und bei 235—236° unter Gasentwickelung[4]) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0,2113 g Substanz gaben bei 16,4° und 754,8 mm 24,20 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	13,2	13,2 %.

Beim weiteren Einengen der alkoholischen Mutterlaugen kristallisierte schließlich eine rötlich gefärbte Substanz aus, welche bei 145° unter Rotfärbung und Gasentwickelung schmolz und sich als Dibenzhydroxamsäure erwies. Ein Teil dieser Substanz wurde mit 3,0-fach normaler Natronlauge gekocht; hierbei blieb ein Teil ungelöst. Die erkaltete Lösung gab die

---

[1]) Wahrscheinlich aus Monobenzhydroxamsäure durch Verseifung entstanden; s. Lossen, Ann. Chem. **161**, 352 (1872).

[2]) d. i. auf 1,00 g Rohprodukt 25 ccm; reiner Diphenylharnstoff ist weniger löslich: 1,00 g erfordert zur Lösung 35—36 ccm siedenden absoluten Alkohol, nach Rotermund (Ann. Chem. **175**, 260) etwas mehr als 35 ccm siedenden 98-prozent. Alkohol.

[3]) Vergl. Rotermund, Ann. Chem. **175**, 259 (1875).

[4]) Das Präparat ist also noch nicht ganz rein; denn reiner Diphenylharnstoff schmilzt ohne jede Gasentwicklung.

Monobenzhydroxamsäurereaktion sehr intensiv. Ein anderer Teil der Substanz (0,41 g) wurde mit 55 ccm 0,074-fach normaler Kalilauge einige Zeit bei Zimmertemperatur geschüttelt; eine geringe Substanzmenge, die hierbei ungelöst blieb (glitzernde, schwach rötlich gefärbte Prismen; wahrscheinlich Diphenylharnstoff), wurde abfiltriert. Das fast farblose Filtrat, welches mit Chlorkalk keine Anilinreaktion gab, zeigte, als es erhitzt wurde, plötzlich, kurz bevor das Sieden begann, Anilingeruch und nun natürlich sehr intensive Violettfärbung mit Chlorkalk. Einige Zeit nach dem Auftreten des Anilingeruchs trat auch Carbylamingeruch schwach, aber unverkennbar deutlich hervor, so daß nach einiger Zeit der Anilingeruch ganz verdeckt war. Beim Ansäuern mit Salzsäure verschwand der Carbylamingeruch vollkommen, bei Zusatz überschüssigen Alkalis und gelindem Erwärmen war nur noch Anilin- aber kein Carbylamingeruch mehr zu bemerken. Eine Probe der nach Carbylamin riechenden Lösung gab deutlich die Reaktion der Monobenzhydroxamsäure. Durch diese Reaktionen ist die untersuchte Substanz wohl hinreichend als Dibenzhydroxamsäure gekennzeichnet.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß Diphenylharnstoff, der nach dem auf S. 138—139 beschriebenen Verfahren aus Dibenzhydroxamsäure dargestellt ist, unter so lebhafter Gasentwickelung schmilzt, daß zwischen 235° und 237° fast die Gesamtmenge des geschmolzenen Harnstoffs in den kälteren Teil des Röhrchens hinaufgetrieben wird. Diese Gasentwickelung rührt nicht oder sicher nur zum Teil von beigemengter Dibenzhydroxamsäure her, wie folgender Versuch zeigt: 1,70 g roher Diphenylharnstoff (beginnt bei 180°—190° weich zu werden und schmilzt bei 230° unter Gasentwickelung) wurde mit 220 ccm 0,074-fach normaler Kalilauge etwa eine halbe Stunde lang unter Umschütteln fast zum Sieden erwärmt. Die Klümpchen wurden mit dem Glasstab möglichst vollkommen zerdrückt. Eine nach dem Erkalten abfiltrierte Probe der alkalischen Lösung gab mit Chlorkalk kräftige Anilinreaktion[1]); der so von Dibenzhydroxamsäure befreite Diphenylharnstoff beginnt

[1]) Ein sicher nur sehr kleiner Teil des so nachgewiesenen Anilins ist durch Verseifung des Diphenylharnstoffs entstanden (s. S. 149).

erst bei 225° weich zu werden und schmilzt bei 235°—236° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die unter starker Gasentwickelung emporgetrieben wird. Auch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt der Harnstoff beim Schmelzen die Gasentwickelung (s. S. 142). Reiner Diphenylharnstoff zeigt, wie bereits erwähnt, diese Eigenschaft nicht, oder wenigstens erst bei einer etwas höheren Temperatur (250°—265°).

Anilin.

Das bei den bisher besprochenen Versuchen gewonnene Anilin wurde als solches noch durch folgende Reaktionen erwiesen: mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure wurde die bekannte blaue Färbung erhalten; mit Benzoylchlorid entstand bei der Schotten-Baumannschen Reaktion Benzanilid (aus Alkohol[1]) Blättchen vom Schmelzpunkt 160°). Das auf S. 141 erwähnte Benzanilid zeigte einen schwachen gelblichen Stich, der auch dann nicht verschwand, als das Benzanilid einmal aus siedendem Alkohol und dann noch einmal aus Benzol umkristallisiert wurde; Schmelzpunkt 160°.

0,3146 g Substanz gaben bei 17,0° und 759,0 mm 19,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$:	Gefunden:
N	7,1	7,2 %.

Qualitativer Nachweis der Dibenzhydroxamsäure mittels der Chlorkalkreaktion.

Zur Erkennung der Dibenzhydroxamsäure diente bisher die Überführung in Diphenylharnstoff mittels der genau berechneten Menge verdünnter Alkalilauge oder die Überführung in Monobenzhydroxamsäure beim Kochen mit überschüssiger, nicht zu verdünnter Alkalilauge. Die vorliegende Versuchsreihe zeigt, daß man auch auf das Verhalten gegen überschüssige, sehr verdünnte Alkalilauge einen sehr empfindlichen Nachweis der Dibenzhydroxamsäure gründen kann. 100 mg Dibenzhydroxamsäure wurde in 30 ccm 0,06-fach normaler Natronlauge bei Zimmertemperatur gelöst; 1,00 ccm dieser Lösung wurde mit 10,00 ccm Wasser verdünnt. 1,00 ccm

[1]) 1,00 g reines Benzanilid erfordert zur Lösung in der Siedehitze etwa 6,7 ccm siedenden Alkohol ($D = 0{,}815$).

dieser letzteren Lösung (enthält 0,3 mg Dibenzhydroxamsäure) genügt eben noch zum Nachweis; denn wenn man gerade bis zum Sieden erwärmt, dann das Reagensglas mit Watte verschlossen noch 5—10 Minuten in ein kräftig kochendes Wasserbad stellt, dann abkühlt, und vorsichtig mit einigen Tropfen Chlorkalklösung[1]) versetzt, so färbt sich die Lösung im Verlaufe einiger Minuten zwar nicht sehr tief, aber durchaus charakteristisch violett. Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, daß Dibenzhydroxamsäuremengen, die sicherlich für eine Schmelzpunktsbestimmung nicht ausreichen, durch nicht zu kurzes Erwärmen (wie oben beschrieben) mit 0,06-fach normaler Natronlauge Anilinmengen geben, die mittels der Chlorkalkreaktion noch sicher erkannt und nachgewiesen werden können.

Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Natriums in konzentrierter alkalischer Lösung.

25 ccm 5,8-fach normale Natronlauge (= 145 M-M. NaOH) wurde mit 25 ccm Wasser verdünnt und 20 M-M. gepulverte Dibenzhydroxamsäure (4,82 g) eingetragen. Diese Mischung wurde am Rückflußkühler gekocht; schon nach einer Stunde war Anilingeruch deutlich wahrzunehmen. Der Nachweis des Anilins in der abgekühlten Flüssigkeit mittels Chlorkalk wollte anfangs nicht einwandsfrei gelingen; schließlich führte folgende Methode zum Ziele. Eine Probe der filtrierten Flüssigkeit wurde zunächst mit überschüssigem Barytwasser versetzt und der hierbei entstehende Niederschlag (Barymcarbonat und eventuell auch monobenzhydroxamsaures Baryum) abfiltriert; das Filtrat färbte sich auf Zusatz von Chlorkalk schön violett.

Ferner wurde die gleiche Menge Dibenzhydroxamsäure (20 M-M. = 4,82 g) mit 50 ccm 5,8-fach normaler Natronlauge am Rückflußkühler gekocht; nach einer Stunde roch die Flüssigkeit deutlich nach Anilin, nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nach Phenylcarbylamin; doch konnte das Anilin auch nicht mittels der oben beschriebenen Methode (zunächst Fällung mit Baryt) nachgewiesen werden. Nachdem der Kolbeninhalt nochmals 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht war,

[1]) Bereitet aus 40 g Chlorkalk und 1 l Wasser.

wurde eine Probe abgekühlt; dieselbe erstarrte zu einem dichten Brei feiner, weißer Nadeln; diese Probe reduzierte Fehlingsche Lösung schon bei Zimmertemperatur (Hydroxylamin), und gab die Monobenzhydroxamsäurereaktion sehr intensiv. Zum Nachweis des Anilins wurde der Kolbeninhalt mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet und der Äther abdestilliert. Hierbei blieb nicht ein öliger Rückstand zurück, sondern eine kleine Menge feiner Nadeln, die möglicherweise eine kleine Menge Anilin aufgesaugt hielten. Dieselben wurden mit einigen Tropfen kalten Wassers aufgenommen und die klare Lösung mit Chlorkalk versetzt; sofort färbte sich die Flüssigkeit tief violett. Die Ursache der eigentümlichen Erscheinung, daß unter den oben beschriebenen Umständen der direkte Nachweis des Anilins mit Chlorkalk Schwierigkeiten macht, kann ich nicht genau angeben. Ich glaube nicht, daß die Konzentration der Natronlauge die Chlorkalkreaktion gestört hat, denn ich habe mich durch einen Kontrollversuch überzeugt, daß in 5,8-fach normaler Natronlauge die Violettfärbung zwar sehr beträchtlich langsamer entsteht, schließlich (nach ca. 10 Minuten) jedoch dieselbe Tiefe der Nüance erreicht, wie in sehr schwach alkalischer Lösung.[1])

Bei einigen der oben beschriebenen Versuche enthält die Reaktionsmasse am Schlusse nebeneinander Anilin und Diphenylharnstoff. Zur Entscheidung der Frage, welche von diesen Substanzen die primäre und welche die sekundäre ist, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Einwirkung von Wasser auf Phenylisocyanat bei 0°.

Ein dünnwandiges Röhrchen, in welchem 1,57 g Phenylisocyanat eingeschmolzen war, wurde in einer dickwandigen Flasche zertrümmert, welche 250 ccm eiskaltes Wasser enthielt. Durch möglichst schnelles Schütteln wurde das

---

[1]) Nietzki gibt an, die Chlorkalkreaktion werde durch überschüssiges Alkali nicht gestört. Ber. 27, 3264 (1894).

Isocyanat feinstens verteilt; die öligen Tropfen wurden im Verlauf von fünf bis zehn Minuten allmählich undurchsichtig weiß, teigig und schließlich fest. Der Flascheninhalt roch noch nach 2 Stunden stark und sehr stechend nach Phenylisocyanat, obwohl er inzwischen Zimmertemperatur angenommen hatte. Am nächsten Morgen war der Isocyanatgeruch verschwunden, Phenylcarbylamingeruch war nicht zu bemerken, wohl aber ein äußerst schwacher, angenehmer, esterartiger Geruch. Die wäßrige Lösung gab mit Chlorkalk eine nur äußerst schwache Anilinreaktion.[1]) Der weiße Niederschlag (Diphenylharnstoff) wurde abfiltriert und aus siedendem, absolutem Alkohol umkristallisiert; lange, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 234°—235°.

Einwirkung von sehr verdünnter Kalilauge auf Phenylisocyanat bei 0°.

Ein dünnwandiges Röhrchen, in welchem 14,0 M-M. = 1,67 g Phenylisocyanat (von Kahlbaum) eingeschmolzen war, wurde in einer dickwandigen Flasche zertrümmert, welche 250 ccm eiskalte 0,162-fach normale Kalilauge (40,5 M-M. KOH) enthielt. Nachdem etwa eine bis zwei Minuten lang kräftig geschüttelt worden war, war die Gesamtmenge des Isocyanats vollkommen verschwunden; in der klaren und farblosen Flüssigkeit war nur eine minimale, nicht wägbare Spur eines feinen weißen Niederschlages suspendiert; der Isocyanatgeruch war nach dieser sehr kurzen Zeit bereits vollkommen verschwunden; an seine Stelle war ein schwacher aber deutlicher Phenylcarbylamingeruch getreten. Die Lösung gab mit Chlorkalk sehr intensiv die violette Anilinreaktion; der Carbylamingeruch verschwand beim Ansäuern der Lösung und war nach dem Zusatz von überschüssigem Alkali selbst in der Wärme nicht mehr zu bemerken; die Lösung roch jetzt nur noch nach Anilin. Als der Versuch mit einer aus Dibenzhydroxamsäure

---

[1]) Bei dem Versuch von S. 138, bei welchem Phenylisocyanat in siedendem Wasser zersetzt worden war, war neben Diphenylharnstoff Anilin in zweifellos größerer Menge entstanden, als bei obigem Versuch.

bereiteten[1]) Phenylisocyanatprobe wiederholt wurde, trat kein Phenylcarbylamingeruch auf, sondern nur der des Anilins.

Daß Isocyansäureester von Alkalien schnell in Kohlendioxyd und primäre Amine zerlegt werden, ist ja schon längst bekannt. Daß aber Phenylisocyanat von so verdünnter Kalilauge so viel schneller angegriffen wird, als von Wasser, scheint noch nicht bekannt zu sein. Auf Grund dieser Versuche ist es verständlich, daß bei der Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums aus der heißen, neutralen Lösung Phenylisocyanat mit den Wasserdämpfen entweicht, aber nicht aus einer hinreichend alkalischen Lösung.

Die Bildung des Diphenylharnstoffs in völlig oder fast neutraler Lösung ist offenbar ein in zwei Phasen sich abspielender Prozeß:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.N:CO + H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2.$$
$$\text{II.}\quad C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.N:CO = CO(NH.C_6H_5)_2.$$

Die erste Reaktion verläuft unter diesen Umständen mit einer verhältnismäßig nicht sehr großen Geschwindigkeit (vgl. S. 146 — 147). Beschleunigt man jedoch diesen Vorgang durch Alkalizusatz beträchtlich (s. S. 147), so wird die zweite Reaktion sehr oder ganz zurückgedrängt, denn sie erfordert unzersetztes Phenylisocyanat in der Lösung. Die Tatsache, daß Dibenzhydroxamsäure mit überschüssigem, sehr verdünntem Alkali wenig oder gar keinen Diphenylharnstoff, aber um so mehr Anilin liefert, findet so eine einleuchtende Erklärung. Nach dieser Interpretation ist also das primäre Umwandlungsprodukt des Phenylisocyanats in wäßrigen Lösungen nicht Diphenylharnstoff, sondern unter allen Umständen Anilin. Daß nur ein sehr kleiner Teil des Diphenylharnstoffs in Berührung mit dem heißen, verdünnten Alkali in Kohlensäure und Anilin

---

[1]) Pieschel, Ann. Chem. 175, 305 (1875). Die Darstellung größerer Mengen Dibenzhydroxamsäure bereitet keine Schwierigkeiten; die Substanz hält sich lange Zeit hindurch vollkommen unverändert; sie ist daher meines Erachtens in allen solchen Fällen ein sehr empfehlenswertes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Phenylisocyanat, wo es sich um möglichst schnelle und bequeme Gewinnung nicht zu großer Mengen handelt.

zerfällt, zeigt folgender Versuch: 1,00 g Diphenylharnstoff (von Kahlbaum) (1 Mol.) wurde mit 150 ccm 0,081-fach normaler Kalilauge (2,58 Mol. KOH) $1^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler gekocht; nach dem Abkühlen gab eine Probe mit Chlorkalk nur eine äußerst schwache Anilinreaktion. Erst nachdem noch 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht worden war, gab die erkaltete wäßrige Flüssigkeit eine sehr deutliche Anilinreaktion.

Die Anregung zu dieser Arbeit gaben einige Versuche, welche Herr R. Colosser auf meine Veranlassung ausgeführt hatte. Bei der experimentellen Durcharbeitung dieser Beobachtungen wurde ich von Herrn Dr. A. Gert auf das eifrigste und gewissenhafteste unterstützt; ich spreche ihm auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank aus. Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Geheimrat W. Lossen für die liebenswürdige Mitteilung einiger wichtiger Litteraturnachweise verpflichtet.

Zur Kenntnis des Äthylbenzylanilins;

von

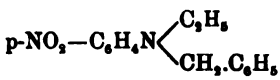
R. Gnehm.

Unter diesem Titel veröffentlichen die Herren G. Schultz G. Rohde und E. Bosch[1]) eine Arbeit, welche u. a. die Nitrierung des Äthylbenzylanilins zum Gegenstande hat. Sie erwähnen dabei auch einer Publikation, die ich vor einigen Jahren mit Herrn Th. Scheutz in dieser Zeitschrift („Über alkylierte Amidobenzolsulfosäuren und Metamidophenole[2]) zum Abdruck brachte. Die Art, wie dies geschieht, kann beim Leser, der den Inhalt unserer Untersuchung nicht gegenwärtig hat, den Glauben erwecken, daß auch Scheutz und ich eine eingehendere Experimentaluntersuchung über des Verhalten von Salpetersäure zu Äthylbenzylanilin durchgeführt hätten. Dem ist nicht so. Wir hatten uns damals, wie es die Überschrift jener Arbeit andeutet, zur Aufgabe gemacht, alkylierte Amidobenzolsulfosäuren und Metamidophenole herzustellen und erhielten u. a. auch das Äthylbenzyl-m-amidophenol durch Verschmelzen von äthylbenzylmetanilsaurem Natrium. Die Absicht, einen weiteren Weg zur Gewinnung des gleichen Körpers zu finden, legte die Nitrierung des Äthylbenzylanilins nahe. Ein einziger Versuch, den wir beschreiben, ergab Körper, die zu keinem Rhodamin führten. „Da auf diesem Wege keine m-Amidophenole zu gewinnen waren, wurden die Untersuchungen nicht fortgesetzt", sagt Scheutz in seiner Dissertation. Dieser Tatbestand und die Beobachtung, daß mit dem Reduktionsprodukt einer Fraktion jenes Nitrierungsgemisches bei der Methylenblau-Reaktion eine bläulichgrüne Lösung konstatiert werden konnte, veranlaßte uns, dieses als ein

[1]) Ann. Chem. **334**, 235 (1904).
[2]) Dies. Journ. [2] **63**, 405 (1901).

Paraderivat anzusprechen, ohne daß wir hierfür nach weiteren Beweismitteln gesucht oder uns überhaupt eingehender mit der Frage befaßt hätten.

Nachträgliche Wiederholung unseres Versuches ergab (bei sorgfältiger Zugabe von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid) wiederum die bläulichgrüne Färbung, die aber, wie ich mich durch einen Parallelversuch überzeugte, verschieden ist von derjenigen, die unter gleichen Umständen bei Anwendung des nach Matzudeiras von Schultz, Rhode und Bosch hergestellten



erhalten wird, was nach den inzwischen bekannt gewordenen Tatsachen nicht anders zu erwarten war.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums.

Über die Benzylimide der Äpfelsäure;

von

A. Ladenburg und **W. Herz.**[1])

Die letzte Äußerung von Lutz[2]) über diesen Gegenstand veranlaßt uns, die Sachlage nochmals kurz zu präcisieren: Wir haben vor mehreren Jahren die von Giustiniani beschriebenen isomeren Äpfelsäurebenzylimide genau nach den Angaben des italienischen Forschers herzustellen versucht und dabei zeigen können, daß die von ihm α-Imid genannte Kristallfraktion kein chemisches Individuum sondern ein Gemenge ist. Aus dieser Tatsache haben wir den Schluß gezogen, nicht wie Lutz sagt, die Meinung ausgesprochen, daß nur ein Benzylimid der Äpfelsäure existiert. Lutz hat unser Ergebnis bestätigt und nachgewiesen, daß auch nach anderen Methoden als der Giustinianischen kein α-Imid entsteht.

Auf die Reindarstellung des β-Imids haben wir — wie aus unserer ersten Arbeit hervorgeht, und wir auch in dieser Zeitschrift bereits geschrieben haben — kein Gewicht gelegt, sondern es handelte sich für uns um die Bestätigung oder Widerlegung einer interessanten Isomerie. Diese Widerlegung ist uns gelungen, und daran wird keine Kritik das Geringste ändern.

---

[1]) S. hierzu Giustiniani, Gazz. chim. ital. **22**, I, 169; **23**, I, 173; A. Ladenburg u. W. Herz, Ber. **30**, 1582 u. dies. Journ. [2] **70**, 342; O. Lutz, dies. Journ. [2] **70**, 1.

[2]) Dies. Journ. [2] **71**, 34.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXI. Über einige Derivate des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins;

von

R. von Walther und **R. Bamberg.**

Die Kondensation des Formaldehyds mit primären aromatischen Basen in saurer oder neutraler Lösung führt zur Bildung der Anhydroformaldehydaniline[1]), diejenige in alkalischer Lösung ergibt Diimidbasen der Formel $(RNH)_2CH_2$.[2]) Beide Klassen sind durch Erhitzen mit einem weiteren Molekül der salzsauren Base in Diamidodiphenylmethane überführbar. Diese Bearbeitung ist zuerst durch Patente der Firma Meister, Lucius u. Brüning bekannt geworden.[3]) Nachdem durch ein Verfahren der Firma vorm. Fr. Bayer u. Co.[4]) erkannt war, daß auch Amidobenzylbasen durch Einschluß derselben mit salzsauren Salzen primärer aromatischer Amine in Diphenylmethanbasen übergeführt werden können, war es wiederum ein Patent der Firma Meister, Lucius und Brüning, welches die Beobachtung brachte, daß bei der Wirkung von salzsauren Salzen aromatischer Basen auf Anhydroformaldehydaniline Amidobenzylaniline als Zwischenprodukte entstehen, die isolierbar sind. Es sind sowohl primäre als alkylierte Amine für die Umsetzung benutzbar:[5])

$$CH_2:NC_6H_5 + H_2N.C_6H_5 = NH_2C_6H_4CH_2.NHC_6H_5.$$
$$CH_2.C_6H_4N:CH_2 + C_6H_5N(R)_2 = CH_2C_6H_4NH.C_6H_4N(R)_2.$$

[1]) Tollens, Ber. 17, 657 (1884); Tollens u. Wellington, Ber, 18, 3298 (1885).

[2]) Eberhard u. Welter, Ber. 27, 1804 (1894).

[3]) D.R.P. 53937 vom Jahre 1889; Ber. 24, Ref. 235; D.R.P. 55565 vom Jahre 1890; Ber. 24, Ref. 503.

[4]) Ber. 24, Ref. 504, Pat. 55848.

[5]) D.R.P. 87934, 104230, 105797, 106497, 107718, 108064, 109498. 111041, 116959.

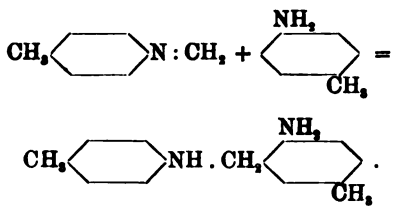
Diese Benzylamine sind durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, oder mit einer wäßerigen Lösung eines salzsauren Aminsalzes, ferner bei der Digestion mit einer Mischung einer freien primären Base und eines Salzes derselben zu Diphenylmethanbasen umsetzbar:

$$H_2N.C_6H_4CH_2NHC_6H_5 + C_6H_4(CH_3)NH_2 =$$
$$H_2N.C_6H_4CH_2.C_6H_3(CH_3).NH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Durch diese Synthese erfuhr die Gewinnung der Diamidodiphenylmethane, die ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Farbstofftechnik bilden, eine bemerkenswerte Erweiterung.

Die Bindung der Methylengruppe mit den beiden Benzolkernen erfolgt in p-Stellung zu den Aminogruppen; ist diese jedoch besetzt, so wird orthoständige Substitution bewirkt.

Auch bei der Gewinnung der Zwischenprodukte, der Amidobenzylaniline, hat diese Regel Geltung. So erhält man z. B. aus Methylen-p-toluidin und p-Toluidin das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin:



Letzteres Verfahren liefert in relativ einfacher Weise Homologe des o-Amidobenzylamins, die sonst schwer zugänglich sein würden. Ein weiteres Studium dieser o-Amidobenzylamine, namentlich in Rücksicht auf Erzeugung heterocyklischer Derivate, erschien lohnend.

o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin[1]),

$$H_3C(5).C_6H_3\begin{cases}NH_2\,(2)\\ CH_2(1).NH(4).C_6H_4.CH_3\,(1)\end{cases}.$$

Dasselbe wurde nach der Vorschrift des deutschen Reichs-Patents Nr. 105797 gewonnen: 300 Teile p-Toluidin, 140 Teile

[1]) Obiger Name, der in der Patent-Literatur gebraucht wird, würde besser zu ersetzen sein durch die Benennung: [(5) Methyl (2) Amino]-Benzyl-p-Toluidin:

salzsaures p-Toluidin und 60 Teile Anhydroformaldehyd-p-Toluidin werden gemischt und zur Verflüssigung der Masse 100 Teile Nitrobenzol zugesetzt. Während nun bei 20° 48 Stunden lang gerührt wird, verflüssigt sich die anfangs breiige Masse mehr und mehr und bildet zum Schluß ein gelbgefärbtes dünnflüssiges Öl; es wird in der Kälte alkalisch gemacht und das Nitrobenzol, sowie das überschüssige p-Toluidin mit Wasserdampf abgeblasen. Als Rückstand verbleibt ein Öl, welches bald erstarrt und dann aus Ligroïn unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Aus 70prozent. Alkohol kristallisiert es rein in flachen Prismen vom Schmelzp. 86°.[1]) — Die Ausbeute an Rohprodukt schwankte bei den einzelnen Ansätzen zwischen 70—75% der Theorie.

Das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin löst sich leicht in Äther, Benzol, heißem Alkohol und Ligroïn. Der Prozeß verläuft, wie oben angegeben.

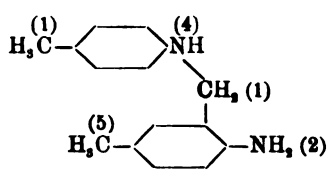
I. 0,1001 g Substanz ergaben 0,2925 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.
II. 0,1000 g Subst. ergaben bei 18° und 756 mm Druck 11,0 ccm N.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2 = 226$:	Gefunden: I.	II.
C	79,6	79,69	— %
H	8,0	8,54	— „
N	12,4	—	12,93 „.

Die Chlorbestimmung des salzsauren Salzes ergab:

I. 0,2015 g Substanz 0,1869 g AgCl.
II. 0,2045 g Substanz 0,1930 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2.2HCl$:	Gefunden: I.	II.
Cl	23,74	22,93	23,33 %.

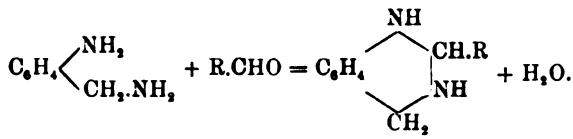


die die Konstitution klarer zur Anschauung bringt. Es erscheint dann der Körper als alkyliertes p-Toluidin.

[1]) Siehe auch Cohn u. Fischer, Ber. 33, 2591.

Kondensation des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins mit verschiedenen Aldehyden.

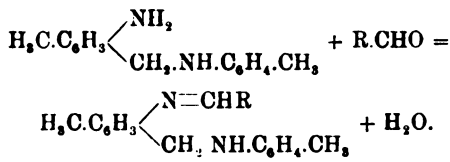
o-Amidobenzylamin hat die Eigenschaft, sich mit Aldehyden zu kondensieren und zwar verläuft diese Kondensation in der Weise, daß der Sauerstoff des Aldehyds mit je einem Wasserstoff der beiden Amidogruppen als Wasser unter Ringbildung austritt:



Jedoch hat M. Busch[1]) gefunden, daß, wenn das Amidobenzylamin in einem Aminrest substituiert ist, der Aldehyd nur an einer Amidogruppe eingreift und demnach Benzyliden-Verbindungen resultieren.

Mit diesen Angaben Buschs stimmen auch die Erfahrungen überein, die bei den Kondensationen des vorliegenden Körpers mit Aldehyden gemacht worden sind.

Diese Kondensationen würden demnach nach folgender allgemeiner Gleichung verlaufen:



Kondensationsversuch des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins mit Formaldehyd.

2 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Formaldehyd (40 prozent. Lösung) erwärmt, mit Säure versetzt und die Base mit Ätznatron gefällt; dieselbe war jedoch zu stark verschmiert und konnte auch nicht durch Ausäthern kristallinisch erhalten werden.

Sehr gute Resultate ergaben jedoch folgende Kondensationsversuche:

[1]) Habilitationschrift, Erlangen 1893.

o-Amido-m-Xylyl-äthyliden-p-Toluidin,

$$H_3C.C_6H_3\begin{cases}N{=}CH.CH_3\\ CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

2 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit 0,6 g Acetaldehyd zusammen erwärmt. Die nach dem Abkühlen feste Masse wurde in der Wärme in Alkohol gelöst und kristallisierte daraus in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 114°.

0,1283 g Substanz gaben bei 13° und 749 mm Druck 12,8 ccm N.

	Ber. auf $C_{17}H_{20}N_2$ = 252:	Gefunden:
N	11,11	11,61 %.

Da man im Zweifel darüber sein konnte, ob ein oder zwei Moleküle Base sich mit 1 Molekül Aldehyd kondensiert hatten (die N-Bestimmung gab hierüber nicht genügend Aufschluß), wurde eine Molekular-Gewichtsbestimmung mit Beckmanns Gefrierpunkts-Apparat ausgeführt unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel.

Das Molekulargewicht berechnet sich aus der Formel

$$M = K\frac{s}{\Delta L},$$

wobei

M = Molekulargewicht,
K = Konstante für Benzol (4900),
s = Abgewogene Substanzmenge (0,2144 g),
Δ = Gefrierpunktserniedrigung in $t°$ (0,185 i. M.),
L = Menge des Lösungsmittels (25,00 g).

Es berechnet sich daraus

$$M = \frac{4900 \,.\, 0{,}2144}{0{,}185 \,.\, 25} = 227,$$

während man nach obiger Formel $C_{17}H_{20}N_2$ für M = 252 erhält.

o-Amido-m-Xylyl-benzyliden-p-Toluidin,

$$H_3C.C_6H_3\begin{cases}N{=}CH.C_6H_5\\ CH_2.NH.C_6H_4CH_3\end{cases}.$$

5 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit der berechneten Menge Benzaldehyd (2,2 g) zusammen erwärmt. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit allmählich fest und ließ sich aus Alkohol umkristallisieren. Man erhielt so weiße Nadeln vom Schmelzp. 125°.

0,1514 g Substanz gaben bei 16° und 738 mm Druck 12,1 ccm N.

	Berechnet auf $C_{22}H_{22}N_2$ = 314:	Gefunden:
N	8,92	9,04 %.

o-Amido-m-Xylyl-o-Nitrobenzyliden-p-Toluidin,

$$H_3C.C_6H_3\begin{cases}N{=}CH.C_6H_4.NO_2\,(o)\\ CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

3 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit der berechneten Menge o-Nitrobenzaldehyd (2 g) zusammen in einem Reagenzrohr geschmolzen. Nach dem Erkalten erhielt man eine feste Masse, die aus Alkohol umkristallisiert, feine, orangegelbe, zu doppelten Strahlenbüscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 154,5° darstellte.

Dieselben sind leicht löslich in Essigester, Chloroform und Benzol, löslich in Äther, Eisessig und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

0,1105 g Substanz gaben bei 13° und 744 mm Druck 10,9 ccm N.

	Ber. auf $C_{22}H_{21}N_3O_2$ = 359:	Gefunden:
N	11,69	11,42 %.

Auf dieselbe Weise wurden die nachfolgenden Kondensationsprodukte mit m- und p-Nitrobenzaldehyd und Salicylaldehyd erhalten, welche dieselben Löslichkeitsverhältnisse in den oben erwähnten Solventien zeigen.

o-Amido-m-Xylyl-m-Nitrobenzyliden-p-Toluidin,

$$H_3C.C_6H_3\begin{cases}N{=}CH.C_6H_4.NO_2\,(m)\\ CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

Feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 132°—133°.

0,1210 g Substanz gaben bei 13° und 744 mm Druck 12,4 ccm N.

	Ber. auf $C_{22}H_{21}N_3O_2$ = 359:	Gefunden:
N	11,69	11,86 %.

o-Amido-m-Xylyl-p-Nitrobenzyliden-p-Toluidin,

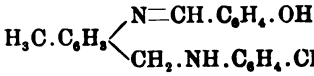
$$H_3C.C_6H_3\begin{cases}N{=}CH.C_6H_4.NO_2\,(p)\\ CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

Lange, orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 127°—128°.

0,1145 g Substanz gaben bei 12° und 750 mm Druck 11,7 ccm N.

	Ber. auf $C_{22}H_{21}N_3O_2 = 359$:	Gefunden:
N	11,69	11,96 %.

o-Amido-m-Xylyl-o-Oxybenzyliden-p-Toluidin.



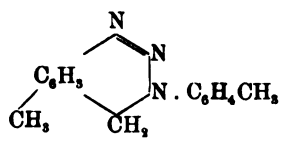
Feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 136°— 137°.

0,1162 g Substanz gaben bei 13° und 750 mm Druck 8,9 ccm N.

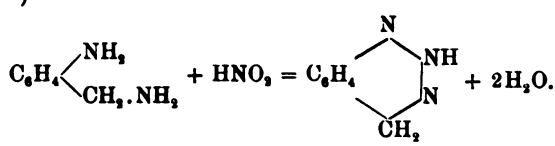
	Ber. auf $C_{22}H_{22}N_2O = 330$:	Gefunden:
N	8,48	8,93 %.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin.

Bz-(6) Methyl-(3n) p-Tolyl-(3,4) Dihydrotriazin,



Läßt man salpetrige Säure auf o-Amidobenzylamine einwirken, so treten die Amidwasserstoffe mit dem Sauerstoff der salpetrigen Säure als Wasser aus und es resultiert ein Triazin-Derivat:[1])



Als Derivat des o-Amidobenzylamins mußte auch das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin mit salpetriger Säure ein neues Triazin-Derivat geben; der Versuch bestätigte diese Erwartung.

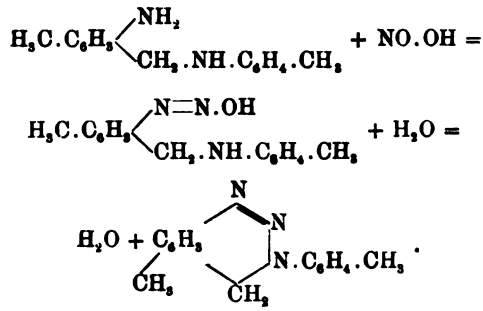
4 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden in Eisessig gelöst und dazu eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 1,2 g Natriumnitrit allmählich unter gutem Umrühren zugesetzt. Man erhielt eine rötliche, allmählich zähflüssig werdende Masse. Nach be-

[1]) M. Busch, Ber. 25, 448.

endeter Reaktion wurde dieselbe in Wasser gegossen, wobei sich ein roter Körper ausschied, der in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht, beim Erkalten daraus in kurzen, zu Büscheln vereinigten gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 173° (zers.) kristallisiert.

Das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin bildet wahrscheinlich auf Grund seiner Amidgruppe mit salpetriger Säure zuerst ein Diazo-Produkt, welches durch Wasserabspaltung dann in ein Triazin übergeht.

Der Prozeß verläuft also folgendermaßen:



Die analytischen Untersuchungen, sowie das weitere Verhalten des Körpers bestätigen die Bildung des Triazin-Derivats.

I. 0,1266 g Subst. gaben bei 14° und 754 mm Druck 19,2 ccm N.
II. 0,1027 g Substanz ergaben 0,2856 g CO_2 und 0,0549 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{15}H_{15}N_3 = 237$:	Gefunden: I.	II.
C	75,95	—	75,84 %
H	6,33	—	5,99 „
N	17,72	17,70	— „.

Mit besseren Ausbeuten und sicherer zum Ziel gelangt man, wenn man statt salpetriger Säure Amylnitrit anwendet.[1])

4,2 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden in Alkohol gelöst und die doppelte Menge des berechneten Amylnitrits (5 g)

[1]) Wie von Zufällen abhängig die Gewinnung des Triazins direkt mit salpetriger Säure ist, zeigt der Umstand, daß dasselbe nur in einem einzigen Falle, bei den späteren Ansätzen aber nicht wieder erhalten werden konnte. Dagegen ist die Darstellung mit Hilfe von Amylnitrit ganz zuverlässig.

zugegeben. Die alkoholische Lösung wurde etwas erwärmt und färbte sich gelblich. Nach dem Erkalten kristallisierte ein Körper aus, der bei 173° unter Zersetzung schmolz. Die Ausbeute betrug 2 g oder 47 % der Theorie.

Aus Alkohol erhielt man lange, feine gelbliche Nadeln. Auch durch die Stickstoffbestimmung erwies sich der Körper als identisch mit dem eben beschriebenen Triazin.

0,1000 g Substanz gaben bei 12° und 754 mm Druck 15,4 ccm N.

	Ber. auf $C_{15}H_{15}N_3$ = 237:	Gefunden:
N	17,72	18,14 %.

Dieser neue Triazin-Körper ist schwer löslich in Äther und absolutem Alkohol, leichter in heißem Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroïn und unlöslich in Wasser.

Zur Darstellung des Pikrates wurde das Triazin in Alkohol in der Wärme gelöst und mit einer konzentrierten, alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Erkalten fiel das Pikrat in prächtigen, orangegelben, monoklinen, zu Kristalldrusen vereinigten Prismen aus. Schmelzp. 138° unter Zersetzung.

0,1057 g Substanz gaben bei 12° und 754 mm Druck 16,2 ccm N.

	Ber. auf $C_{21}H_{18}N_6O_7$ = 466:	Gefunden:
N	18,02	18,06 %.

Das Platindoppelsalz fällt aus der alkoholischen Lösung der Base, der einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, auf Zusatz von Platinchlorid in gelben, sechseckigen Blättchen aus; man erhält es auch, wenn man zur essigsauren Lösung des Triazins Platinchlorid zusetzt, in Form eines mikrokristallinischen Pulvers, das sich später bei längerem Stehen in prächtige, gelbe, prismatische Tafeln umwandelt.

Alle drei Kristallformen des Platinsalzes bräunen sich bei 150° und sind bei 180° geschmolzen.

Da sich das Platinsalz beim Erwärmen stürmisch zersetzt, mußte es zur Platin-Bestimmung vor dem Erhitzen gut mit Asbest gemischt werden.

0,0541 g Substanz gaben 0,0118 g Platin.

	Ber. auf $2(C_{15}H_{15}N_3)H_2PtCl_6$ = 884:	Gefunden:
Pt	22,06	21,82 %.

Verhalten des Triazins gegen konzentrierte Salzsäure in der Kälte.

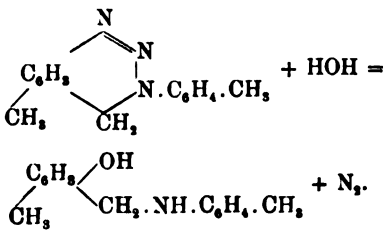
Das Triazin-Derivat bildet mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte bald ein salzsaures Salz, welches sich als gelber Körper ausscheidet. Nach einiger Zeit löst sich aber dieses wahrscheinlich einfach salzsaure Salz wieder auf und man erhält eine klare Lösung, wahrscheinlich eines zweifach salzsauren Salzes. Auf Zusatz von Wasser zu dieser gelben Lösung scheidet sich das Triazin wieder aus.

Verhalten des Triazins gegen Säuren in der Wärme.

Das Triazin-Derivat ist trotz seiner ringförmigen Struktur höchst unbeständig und hat den Charakter einer intramolekularen Diazoamino-Verbindung. Beim Erwärmen zersetzt es sich unter Stickstoff-Abspaltung und ebenso verhält es sich gegen verdünnte Säuren in der Wärme. Schon auf dem Wasserbade beginnt das Triazin, mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, Stickstoff abzuspalten. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, enthält die Lösung das salzsaure resp. das schwefelsaure Salz einer Base, welche durch Ätznatron frei gemacht und ausgeäthert werden kann. Die wunderschön tief blauviolett fluoreszierende, ätherische Lösung hinterläßt nach Verdunsten des Äthers die Oxy-Base als hellbräunlich gefärbtes Öl, das aber nicht in festem Zustand zu erhalten war.

Zur Überführung der Base in das Pikrat wurde das hellbraune Öl in Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Eisessig versetzt, worauf das Pikrat schön kristallinisch ausfiel. Die Kristalle werden in Eisessig nochmals gelöst, durch Kochen mit Tierkohle gereinigt und stellen dann kleine, gelbe, durchsichtige Blättchen vom Schmelzpunkt 268,5° (zers.) dar.

Der Körper ist zweifellos das Pikrat des Oxy-Xylyl-p-toluidins, denn die wäßrigen Lösungen der Triazin-Salze zersetzen sich beim Erwärmen unter Stickstoff-Entwicklung in derselben Weise wie die Diazo-Verbindungen:



Aus den Produkten der Einwirkung von verdünnter Salzsäure, als auch der von verdünnter Schwefelsäure erhielt man die gleichen Pikrate.

Die Stickstoff-Bestimmungen dieser beiden Pikrate ergaben folgende Zahlen:

I. Pikrat des Oxyxylyl-p-Toluidins aus dem Triazin + verdünnter Salzsäure; Schmelzp. 268,5° (zers.).

0,1022 g Substanz gaben bei 17° und 749 mm Druck 11,2 ccm N.

II. Pikrat. Dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; Schmelzpunkt 269° (zers.).

0,1041 g Substanz gaben bei 17° und 749 mm Druck 11,5 ccm N.

	Berechnet auf $C_{21}H_{20}N_4O_8 = 456$:	Gefunden: I.	II.
N	12,28	12,53	12,63 %

Dresden, im Januar 1905.

Allgemeine Theorie der Verbrennungs- und Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe im gas- oder dampfförmigen Zustande, nebst Beurteilung der Resultate der von Daniel Lagerlöf mitgeteilten „Thermochemischen Studien";

von

Julius Thomsen.

Lagerlöfs „thermochemische Studien" haben als Gegenstand, den Zusammenhang der Verbrennungswärme mit der Konstitution der Kohlenwasserstoffe nachzuweisen. Um den Wert dieser Arbeit feststellen zu können, ist Kenntnis von der schon vor vielen Jahren von mir entwickelten Theorie der Verbrennungswärme (Therm. Untersuchungen IV, 238 ff.) notwendig, und zur Orientierung für den Leser gebe ich deshalb hier eine Entwickelung dieser Theorie und ihrer Resultate, bevor ich mich an die Arbeit von Lagerlöf wende.

I. Theorie der Verbrennungs- und Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe von Julius Thomsen.

1. Die Verbrennungswärme. Aus meinen experimentellen Daten folgt, daß die 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms identisch sind (a. a. O. S. 246). Die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs, $C_a H_{2b}$, kann alsdann durch die folgende Gleichung

$$f\, C_a H_{2b} = ax + 2by - \Sigma v \qquad (1)$$

ausgedrückt werden. In derselben bezeichnet x die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms als Bestandteil einer gasförmigen Verbindung, y diejenige eines an ein Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom, und Σv die Wärmetönung, welche den sämtlichen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen entspricht.

Wenn nun p_1, p_2 und p_3 die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen bezeichen, und v_1, v_2, und v_3 die jeder Art entsprechende Wärmetönung, wird

$$\Sigma v = p_1 v_1 + p_2 v_2 + p_3 v_3.$$

Die Anzahl sämtlicher Bindungen ist aber von a und b abhängig und zwar ist für alle Verbindungen, $C_a H_{2b}$,

$$(2a - b) = p_1 + 2p_2 + 3p_3.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt dann

$$\Sigma v = (2a - b)r_1 - p_2(2v_1 - v_2) - p_3(3v_1 - v_3); \quad (2)$$

wird dieser Wert von Σv in die Gleichung (1) eingeführt, erhält man die Gleichung der Verbrennungswärme

$$f C_a H_{2b} = a(x - 2v_1) + b(2y + v_1) + p_2(2v_1 - v_2) + p_3(3v_1 - v_3), \quad (3)$$

d. h. die Verbrennungswärme ist von den vier eingeklammerten Konstanten, welche wir mit A, B, P_2 und P_3 bezeichnen können, in folgender Art abhängig:

$$f C_a H_{2b} = a.A + b.B + p_2 P_2 + p_3 P_3. \quad (4)$$

Der Wert dieser vier Konstanten läßt sich in exakter Weise aus den numerischen, experimentellen Daten für die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe ableiten.

Für solche Berechnungen ist überall die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen zu benutzen; dieselbe ist um $(2 + b)$ 0,29 Kal. geringer als diejenige bei konstantem Druck. Man findet die Werte in der unten stehenden Tabelle.

Wenn der Kohlenwasserstoff nur einfache Kohlenstoffbindungen enthält, sind p_2 und p_3 gleich Null, und es wird dann

$$f C_a H_{2b} = a.A + b.B. \quad (5)$$

Aus der Verbrennungswärme der fünf ersten Glieder der Paraffine kann der Wert der beiden Konstanten, A und B, mit großer Genauigkeit, mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden; das Resultat ist $A = 105{,}92$ Kal. und $B = 52{,}40$ Kal.

Wenn A und B erst bekannt sind, kann die Konstante P_2 aus der Verbrennungswärme der Verbindungen mit doppelten Kohlenstoffbindungen abgeleitet werden. Ich benutze dazu diejenige der drei ersten Glieder der Olefine, C_2H_4, C_4H_6, C_4H_8 nebst C_6H_{10} (Diallyl), welche vier Verbindungen zusammen fünf doppelte Bindungen enthalten.

In gleicher Weise wird der Wert der Konstante P_3 berechnet, ich benutze dazu die Verbrennungswärme der Verbindungen Acetylen, Allylen und Dipropargyl, welche zusammen vier dreifache Bindungen enthalten.

Das Resultat dieser Berechnungen, die ein jeder leicht

durch Benutzung der in der folgenden Tabelle enthaltenen experimentellen Daten meiner Untersuchungen kontrollieren kann, wird dann

$$\left.\begin{array}{ll} A = (x - 2v_1) = 105{,}92 \text{ Kal.} & P_2 = (2v_1 - v_2) = 16{,}15 \text{ Kal.} \\ B = (2y + v_1) = 52{,}40 \text{ Kal.} & P_3 = (3v_1 - v_3) = 44{,}37 \text{ Kal.} \end{array}\right\} \quad (6)$$

Mit diesen numerischen Werten wird dann die Verbrennungswärme der Verbindung $C_a H_{2b}$, der Gleichung (4) zufolge,

$$fC_a H_{2b} + a.105{,}92 + b.52{,}40 + p_2.16{,}15 + p_3.44{,}37 \text{ Kal.} \quad (7)$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Verbrennungswärme ist nun in der folgenden Tabelle mit den experimentellen Daten zusammengestellt.

Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe.

Verbindung	$C_a H_{2b}$	Verbrennungswärme bei konst. Volumen		
		Versuch	Berechnung	Unterschied
		Kal.	Kal.	Kal.
Methan	CH_4	210,77	210,72	+ 0,05
Äthan	C_2H_6	368,99	369,04	− 0,05
Propan	C_3H_8	527,47	527,36	+ 0,11
Trimethylmethan	C_4H_{10}	685,16	685,68	− 0,52
Tetramethylmethan	C_5H_{12}	844,79	844,00	+ 0,79
Äthylen	C_2H_4	332,19	332,79	− 0,60
Propylen	C_3H_6	491,29	491,11	+ 0,18
Isobutylen	C_4H_8	648,88	649,43	− 0,55
Diallyl	C_6H_{10}	930,79	929,82	+ 0,97
Acetylen	C_2H_2	309,18	308,61	+ 0,57
Allylen	C_3H_4	466,39	466,93	− 0,54
Dipropargyl	C_6H_6	881,43	881,46	− 0,03

Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten ist im höchsten Grade befriedigend und bestätigt die allgemeine Anwendbarkeit der aus der Formel (4) folgenden Konstanten, zugleich aber auch, daß meine numerischen Bestimmungen überall eine etwa gleich große Genauigkeit besitzen und deshalb auch unter sich vergleichbar sind, was von der größten Wichtigkeit ist, wenn die Unterschiede zwischen den numerischen Daten die Grundlage einer Untersuchung über gemeinschaftliche Konstanten bilden soll. In der

ersten der Gleichungen (6) ist x als Funktion von v_1 gegeben; mit Hilfe der beiden letzten dieser Gleichungen kann x auch als Funktion von v_2 oder v_3 ausgedrückt werden; man erhält dann folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x &= 105{,}92 \text{ Kal.} + 2v_1 \\ x &= 122{,}07 \text{ Kal.} + v_2 \\ x &= 135{,}50 \text{ Kal.} + {}^3/_2 v_3. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Man wird sich erinnern, daß x oder fc die jedem Kohlenstoffatom einer gasförmigen Verbindung entsprechende Verbrennungswärme bezeichnet.

In meinen „Thermochemischen Untersuchungen", Bd. IV, S. 251 wurde die zweite dieser Gleichungen aus der Vergleichung der Verbrennungswärme von 28 organischen Verbindungen, deren Moleküle paarweise nur um ein Atom Kohlenstoff sich unterscheiden, abgeleitet. Solche Verbindungen sind z. B. C_2H_4 und CH_4, C_2H_3Cl und CH_3Cl, $C_3H_5.OH$ und $C_2H_5.OH$ usw. Der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme solcher zwei Verbindungen ist nämlich gleich $(x - v_2)$; z. B.:

$$\left.\begin{aligned} fC_2H_4 &= 2x + 4y - v_2 = 332{,}2 \text{ Kal.} \\ fCH_4 &= x + 4y \qquad\quad = 210{,}8 \text{ Kal.} \end{aligned}\right\} \; 121{,}4 \text{ Kal.} = x - v_2.$$

Der Mittelwert der 14 einzelnen Unterschiede stellte sich als 121,1 Kal. heraus, während die oben benutzte, etwas genauere Methode den Wert 122,1 Kal. gegeben hat.

Die Zahlenwerte der Gleichungen (6) und (8) sind von den zur Berechnung derselben benutzten experimentellen Daten abhängig, können folglich kleineren Änderungen unterworfen sein; aber die Form der Gleichungen ist exakt und ohne hypothekische Grundlage.

Zur Berechnung des numerischen Wertes der Konstanten, A und B, habe ich oben nur die Verbrennungswärme der Paraffine benutzt; eine gleichzeitige Benutzung derjenigen der aromatischen Kohlenwasserstoffe führt zu den in der Zeitschrift für anorganische Chemie (40, 185) mitgeteilten Werten A gleich 106,9 und B gleich 51,7 Kal. Die Ursache der geringen Abweichung von den aus den Paraffinen berechneten Werten ist ein geringer Unterschied zwischen dem Wert von v_1 der beiden Gruppen. Der Unterschied läßt sich leicht aus einer Vergleichung der Verbrennungswärme der Phenylverbindungen mit derjenigen der entsprechenden Äthyl- oder Allylverbindungen

ableiten; die folgende Tabelle enthält die Verbrennungswärme der gasförmigen Verbindungen bei konstantem Volumen:

Verbindung	Verbrennungswärme	Unterschied
$C_6H_5.H$	797,90 Kal.	428,91 Kal.
$C_2H_5.H$	368,99 „	
$C_6H_5.OH$	767,60 „	428,23 „
$C_2H_5.OH$	339,37 „	
$C_6H_5.OCH_3$	934,85 „	430,43 „
$C_2H_5.OCH_3$	504,42 „	
$C_6H_5.Cl$	762,86 „	429,77 „
$C_2H_5.Cl$	333,09 „	
$C_6H_5.NH_2$	837,17 Kal.	307,19 Kal.
$C_2H_5.NH_2$	529,98 „	

Der mittlere Wert der ersten vier Unterschiede ist 429,33 Kal.; aus der Gleichung (1) folgt:

$$fC_6H_6 = 6x + 6y - \Sigma u$$
$$fC_2H_6 = 2x + 6y - v_1;$$

der Unterschied ist dann für alle 4 Gruppen:

$$4x + v_1 - \Sigma u = 429{,}33 \text{ Kal.},$$

wenn Σu die Wärmetönung sämtlicher Bindungen zwischen den 6 Kohlenstoffatomen des Phenylradikals bezeichnet. Nun ist aber nach der ersten der Gleichungen (8):

$$x = 105{,}92 \text{ Kal.} + 2v_1,$$

und man erhält durch Substitution

$$423{,}68 \text{ Kal.} + 9v_1 - \Sigma u = 429{,}33 \text{ Kal.}$$
$$9v_1 - \Sigma u = 5{,}65 \text{ Kal.}$$

Denselben Wert erhält man aus dem fünften Unterschiede, Phenylamin-Methylamin, gleich 307,19 Kal.; denn es ist

$$fC_6H_5.NH_2 - fC_2H_5.NH_2 = 3x + v_1 + v_2 - \Sigma u = 307{,}19 \text{ Kal.};$$

nun ist aber nach (6) $v_2 = 2v_1 - 16{,}15$ Kal., und folglich wird

$$317{,}76 \text{ Kal.} - 16{,}15 \text{ Kal.} + 9v_1 - \Sigma u = 307{,}19 \text{ Kal.},$$
$$9v_1 - \Sigma u = 5{,}58 \text{ Kal.}$$

Wenn das Phenylradikal 9 einfache Bindungen enthält, wird der Unterschied zwischen der einfachen Bindung der Paraffine und der aromatischen Verbindungen

$$v_1 - u = 0{,}62 \text{ Kal.}$$

und die beiden Konstanten A und B erhalten dann für die aromatischen Kohlenwasserstoffe den Wert 107,16 und 51,78 Kal., selbstverständlich für die Verbindungen im gasförmigen Zustande.

Die Übereinstimmung der besprochenen Unterschiede zwischen der Verbrennungswärme der Phenyl- und der entsprechenden Äthyl- resp. Allylverbindungen aus 5 verschiedenen Gruppen ist ein neuer Beweis für die Genauigkeit meiner numerischen Bestimmungen und die Vergleichbarkeit derselben; ohne eine solche würden die Unterschiede zu völlig abweichenden und irrigen Resultaten geführt haben.

2. Die Bildungswärme. Die Verbrennungswärme ist das direkte Resultat der experimentellen Untersuchungen; aus derselben kann die Wärmetönung bei der Bildung der Verbindung aus ihren Bestandteilen berechnet werden; die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe wird durch die Formel (C_a, H_{2b}) ausgedrückt und folgt aus der Gleichung

$$(C_a, H_{2b}) + f.C_a H_{2b} = a(C, O_2) + b(H_2, O) \qquad (9)$$

oder in Worten: Wenn die Verbindung $C_a^n H_{2b}$ aus a Atomgewichten Kohlenstoff und b Molekülen Wasserstoff gebildet wird, und dieselbe nach der Bildung verbrannt wird, d. h. durch Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, dann ist die Summe der Wärmetönung der Bildung und der Verbrennung gleich der Summe der Wärmetönung der direkten Verbrennung von a Atomgewichten Kohlenstoff und von b Molekülen Wasserstoff.

Der Kohlenstoff ist nur als fester Körper bekannt und zwar in mehreren allotropen Zuständen, in welchen derselbe eine ungleich große Verbrennungswärme zeigt. Wenn (C, O_2) gleich der Verbrennungswärme eines Atomgewichts amorphen Kohlenstoffs ist, und dieselbe gleich 96,96 Kal. gesetzt wird, dann bezieht die Wärmetönung (C_a, H_{2b}) sich ebenfalls auf die Bildung der gasförmigen Verbindung aus amorphem Kohlenstoff (mit der Verbrennungswärme 96,96 Kal.) und gasförmigem Wasserstoff usw.

Aus den Gleichungen (1) und (9) folgt dann die Bildungswärme

$$(C_a, H_{2b}) = a[(C, O_2) - x] + b[(H_2, O) - 2y] + \Sigma v \qquad (10)$$

oder aus den Gleichungen (4) und (9):

$$(C_a, H_{2b}) = a[(C, O_2) - A] + b[(H_2, O) - B] - p_2 P_2 - p_3 P_3. \quad (11)$$

In der Gleichung (10) bezeichnet x, wie vorher, die unbekannte Verbrennungswärme eines jeden Kohlenstoff-Atoms des gasförmigen Kohlenwasserstoffs, während (C, O_2) diejenige eines Atomgewicht des festen (amorphen oder kristallinischen) Kohlenstoffs bezeichnet.

Aus der Gleichung (11) folgt der numerische Wert der Bildungswärme des Kohlenwasserstoffs (C_a, H_{2b}), sowie die Verbrennungswärme desselben aus der Gleichung (4). Die vier in den beiden Gleichungen enthaltenen Konstanten sind alle auf exaktem Wege aus der experimentellen Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe abgeleitet und sind völlig hypothesenfrei. Die große Übereinstimmung zwischen den Versuchsresultaten und den aus den Formeln berechneten Werten, bürgt für die Genauigkeit der Konstanten.

3. Wenn man nun einen Schritt weiter gehen und den numerischen Wert der in den 4 Konstanten enthaltenen 5 unbekannten Größen, x, y, v_1, v_2 und v_3, bestimmen will, ist eine Hypothese erforderlich zur Bildung der fehlenden fünften Gleichung. Ich habe den folgenden einfachen Weg gewählt.

Da ich die Gleichwertigkeit der 4 Kohlenstoffvalenzen sowohl dem Wasserstoff als dem Chlor gegenüber bewiesen habe, liegt die Hypothese sehr nahe, daß sie auch dem Sauerstoff gegenüber gleichwertig sind.

In dem Kohlenoxyd, CO, haben wir nun ein Kohlenstoffatom als Bestandteil einer gasförmigen Verbindung; dasselbe ist schon mit der Hälfte des zur Bildung von Kohlensäure nötigen Sauerstoffs verbunden. Die Aufnahme der zweiten Hälfte des Sauerstoffs wird von der Wärmetönung 67,67 Kal. begleitet (es ist dieses die Verbrennungswärme eines Moleküls Kohlenoxyd bei konstantem Volumen). Wenn nun die Aufnahme der ersten Hälfte des Sauerstoffs von einer gleichen Wärmetönung begleitet wäre, so würde die Verbrennungswärme des in einem gasförmigen Molekül enthaltenen Kohlenstoffatoms 135,34 Kal. werden, und diese Größe sollte alsdann derjenigen des x in unsern Formeln entsprechen.

Nun ist der der Wert von x nach der Gleichung (8)

$$x = 135{,}40 \text{ Kal.} + {}^3/_8\, v_3$$

hypothesenfrei aus der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe abgeleitet, während die Hypothese von der Gleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen, dem Sauerstoff gegenüber, die Größe

$$x = 135{,}34 \text{ Kal.}$$

gegeben hat. Es liegt demnach sehr nahe anzunehmen, daß die Wärmetönung der dreifachen Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen gleich Null gesetzt werden kann. Alsdann erhält man folgende Werte für die fünf Konstanten der Gleichung (1)

$$\begin{array}{lll} x = 135{,}34 \text{ Kal.} & v_1 = 14{,}71 \text{ Kal.} & \\ 2y = 37{,}69 \text{ Kal.} & v_2 = 13{,}27 \text{ Kal.} & v_3 = \text{Null.} \end{array} \qquad (12)$$

Wenn man x oder die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatom einer gasförmigen Verbindung durch fc, und diejenige des amorphen Kohlenstoffs durch fC bezeichnet, wird

$$x - (C, O_2) = f.c - f.C = 135{,}34 \text{ Kal.} - 96{,}96 \text{ Kal.} = 38{,}38 \text{ Kal.}$$

Da ferner $2y$ die Wärmetönung der Verbrennung zweier an Kohlenstoffatome geknüpfter Wasserstoffatome bezeichnet, und da die Bildungswärme des Wassers bei konstantem Volumen 67,49 Kal. ist, wird der Unterschied dieser Größen

$$2r = 29{,}80 \text{ Kal.} = 2c.h - h.h,$$

oder in Worten: Wenn die beiden Atome eines Wasserstoffmoleküls sich den Kohlenstoffatomen anlagern, so folgt eine Wärmetönung von 29,80 Kal.; diese Größe, welche ich mit $2r$ bezeichne, ist folglich der Unterschied zwischen der Bindungswärme zweier sich an Kohlenstoffatome lagernder Wasserstoffatome, $2c.h$, um die Bildungswärme des Wasserstoffmoleküls, $h.h$, vermindert.

Die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs kann somit auch durch die Gleichung

$$fC_a H_{2b} = a.135{,}34 \text{ Kal.} + b.37{,}69 - \Sigma v$$

ausgedrückt werden, d. h. die Gleichung (1), wenn man die aus (12) folgenden Werte für x, y und Σv benutzt.

Die Wärmetönung der Bildung des Kohlenwasserstoffs, (C_a, H_{2b}), aus Kohlenstoff-Atomen und molekulärem Wasserstoff wird mit denselben Konstanten

$$(Ca, H_2b) = 2b.r + \Sigma v = b.29{,}80 \text{ Kal.} + \Sigma v$$

und wird dann um $a.38{,}38$ Kal. größer als diejenige, welcher der Bildung derselben aus amorphem Kohlenstoff entspricht.

4. Das Hauptresultat dieser Entwicklung kann in den folgenden Worten zusammengefaßt werden: Die Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe läßt sich aus den 4 Konstanten, A, B, P_2 und P_3, die auf exaktem Wege aus den experimentellen Daten hervorgehen, mit großer Genauigkeit berechnen; aber der numerische Wert der einzelnen Bindungen im Moleküle, sowohl der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen als zwischen diesen und den Wasserstoffatomen, läßt sich nur auf hypothetischem Wege aus den experimentellen Daten ableiten; ich habe für den letzten Zweck die Gleichwertigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen dem Sauerstoff gegenüber als Grundlage benutzt.

II. Beurteilung der Resultate der von Daniel Lagerlöf mitgeteilten „Thermochemischen Studien".

In drei Aufsätzen[1]) berichtet Lagerlöf über seine thermochemischen „Studien". Leider ist Einfachheit und Klarheit nicht der Charakter dieses Berichtes, und es ist deshalb sehr schwierig, den kurzen Sinn der langen Rede heraus zu finden.

1. In einer Einleitung gibt Lagerlöf die Geschichte seiner Studien in folgenden Worten: „Es war im Anfang des Jahres 1901, als ich durch einen Zufall (!) für die Thermochemie, besonders für die Berechnung der Verbrennungswärme und deren Zusammenhang mit der Konstitution, interessiert wurde", und schon im Sommer 1902 hält er einen Vortrag über diesen Gegenstand in der Naturforscherversammlung in Helsingfors. Der Inhalt desselben ist mir völlig unbekannt.

Soweit in seinen Studien fortgeschritten, und erst dann, beginnt er sich mit der Literatur über diesen Gegenstand bekannt zu machen und entdeckt das im Jahre 1886 erschienene, 4 Bände große Werk: „Thermochemische Untersuchungen von Julius Thomsen".

---

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 273 u. 513; **70**, 521.

Nach dieser Entdeckung beginnt Lagerlöf sogleich eine fast durch alle drei Abhandlungen fortlaufende Kritik der in den „Thermochemischen Untersuchungen" enthaltenen allgemeinen Gesetze für die Bildungs- und Verbrennungswärme der organischen Verbindungen; denn dieselben stimmen nicht mit seinen Hypothesen und dem von ihm dabei benutzten Material; sie müssen folglich fehlerhaft sein.

Die Kritik beginnt mit folgenden Worten: „Es war gegen Ende des letzten Jahres (1903), als ich zum ersten Mal das Kap. 3, S. 249—253: Einfluß des Kohlenstoffs auf die Verbrennungswärme, aufmerksam (!) durchlas[1]) und dabei die Gleichung $fc = 121090^c + v_2$ bemerkte, in welcher Gleichung die Größe v_2 keineswegs vorkommen darf. Bei fortgesetztem Lesen fand ich . . . so schwer wiegende Fehler, daß es mir auf einmal (!) klar wurde, wie Thomsen seine eigentümlichen und unrichtigen Werte für die Wärmeäquivalente der drei Kohlenstoffbindungen erhalten konnte; gleichzeitig (!) erhielt man eine Erklärung über die bemerkenswerte Tatsache, daß die thermochemische Forschung in der letzten Zeit in Mißkredit geraten usw."

Dieses ist der Anfang der Kritik, und in derselben Tonart sucht Lagerlöf fortwährend, fast auf jeder Seite, vermeintliche grobe Fehler und Irrtümer meinerseits aufzufinden, ohne daß er, wegen Mangels an Selbstkritik, darauf aufmerksam wird, daß seine ganze Kritik sich auf einer falschen hypotetischen Grundlage bewegt.

Die Arbeit Lagerlöfs fußt auf einer unrichtigen Hypothese, auf einem Postulate, und die aus derselben abgeleitete Fundamentalgleichung ist in so hohem Grade fehlerhaft, daß die Resultate der ganzen Arbeit dadurch wertlos werden, und die vermeintlichen Fehler meinerseits sich als lauter Irrtümer Lagerlöfs herausstellen.

Ich werde unten in aller Kürze den Beweis für die Richtigkeit dieses Urteils über die Arbeit Lagerlöfs geben.

2. Während ich oben, allein aus den experimentellen Daten und ohne hypothetische Voraussetzungen, die Beziehungen der

[1]) und schon Anfang 1904 erscheint seine Kritik in diesem Journal!

Verbrennungswärme zur Konstitution der Kohlenwasserstoffe entwickelt habe, geht Lagerlöf den entgegengesetzten Weg; er stellt sich gleich auf hypothetischen Boden, und versucht dann die experimentellen Daten seinen Hypothesen anzupassen, nötigenfalls mit Hilfe anderer Hypothesen oder verschiedenen willkürlichen Änderungen der experimentellen Daten.

Die Grundlage seiner Untersuchungen ist in folgenden Worten enthalten: „Wir gehen von der Annahme aus, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms . . . gleichwertig sind, . . . und daß somit die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs bei konstantem Volumen in folgender Form ausgedrückt werden kann:

$$(C_m, H_n)\,k\,.\,V = n\,{}^1/_4\,(C, H_4)\,k\,.\,V + \Sigma w_{Bw}.\text{“}$$

Diese Gleichung wird in meiner einfacheren Schreibart und, wie vorher, auf den Kohlenwasserstoff, $C_a H_{2b}$, bezogen

$$(C_a, H_{2b}) = \frac{b}{2}(C, H_4) + \Sigma v; \qquad (13)$$

sie bildet die hypothetische Grundlage der ganzen Arbeit, enthält aber gleichzeitig den Fundamentalfehler derselben.

Die Bildungswärme der Verbindung, $C_a H_{2b}$, ist nämlich der exakten Gleichung (10) zufolge:

$$(C_a, H_{2b}) = a[(C, O_2) - x] + b[(H_2, O) - 2y] + \Sigma v;$$

für Methan, CH_4, wird dieselbe

$$(C, H_4) = (C, O_2) - x + 2[(H_2, O) - 2y].$$

Wenn aus diesen beiden Gleichungen die Größe $[(H_2O) - 2y]$ eliminiert wird, erhält man

$$(C_a H_{2b}) = \left(a - \frac{b}{2}\right)[(C, O_2) - x] + \frac{b}{2}(C, H_4) + \Sigma v, \qquad (14)$$

welche Gleichung mit der von Lagerlöf aufgestellten Fundamentalgleichung

$$(C_a, H_{2b}) = \frac{b}{2}(C, H_4) + \Sigma v$$

identisch sein sollte; es fehlt aber in derselben das Glied

$$\left(a - \frac{b}{2}\right)[(C, O_2) - x].$$

Da für alle Kohlenwasserstoffe, ausgenommen Methan, $(a - b/2)$ positiv wird, kann das Glied nur dann gleich Null

werden, wenn (C, O_2) und x gleichen Wert haben, d. h. wenn die Verbrennungswärme eines Atomgewichts des festen Kohlenstoffs gleich derjenigen eines Kohlenstoff-**Atoms** einer gasförmigen Verbindung wäre. Diese Hypothese ist aber in vollem Widerspruch zu den experimentellen Daten bezüglich der Verbrennungswärme und ist folglich ganz verwerflich.

3. Aus der Gleichung (13) berechnet Lagerlöf nun diejenige der Verbrennungswärme; durch eine Unzahl von Gleichungen gelangt er schließlich zur Gleichung für die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen:

$$fC_a H_{yb} = afC + 2bfh_c - \Sigma v \qquad (15)$$

und folglich für Methan

$$fCH_4 = fC + 4fh_c, = 212{,}3 \text{ Kal.}^1) \qquad (16)$$

entsprechend meiner Grundgleichung (1)

$$fC_a H_{yb} = ax + 2by - \Sigma v.$$

Um aus der Gleichung (16) die Größe fh_c, welche die Verbrennungswärme eines an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms bezeichnet (folglich gleich y ist), sowie auch Σv aus (15) zu berechnen, setzt Lagerlöf ganz willkürlich fC gleich 97,6 Kal., d. h. gleich der Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs und dann folgt $fh_c = 28{,}7$ Kal. Da die Gleichung (16) zwei unbekannte Größen enthält, fC und fh_c, kann man selbstverständlich jeden beliebigen Wert für fC setzen, wodurch man ebenso viele verschiedene Werte für fh_c und Σv erhalten kann.

Diese willkürlichen Konstanten, $fC = 97{,}6$ und $fh_c = 28{,}7$ Kal., werden nun von Lagerlöf benutzt, um aus der Gleichung (15) den Wert von Σv, d. h. denjenigen der Kohlenstoffbindungen zu berechnen. Aus der Verbrennungswärme des Äthans, Äthylens und Acetylens folgt beispielsweise v_1, v_2 und v_3 resp. gleich $-3{,}54$, $-30{,}00$ und $-62{,}26$ Kal. Alle diese Werte von Σv sind in der Tabelle I (69, 283) zusammengestellt; sie sind alle negativ, was für Lagerlöf als Grundlage einer neuen

---

[1]) Lagerlöf benutzt die in Berthelots Tabellenwerk, Thermochimie II, angegebenen Werte für die Verbrennungswärme; sie werden deshalb auch in dieser Abteilung meines Aufsatzes benutzt werden.

Hypothese benutzt wird; sie sind leider alle völlig hypothetisch und wertlos.

4. Ich habe im Abschnitt I dieser Mitteilung bewiesen, daß die drei unbekannten Größen der Gleichung (1), x, y und Σv oder die entsprechenden der von Lagerlöf gegebenen Gleichung (15), sich durchaus nicht aus der Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe auf exaktem Wege ableiten lassen.

Es ist z. B. für sämtliche Paraffine Σv gleich $(2a - b)v_1$, wodurch aus der Gleichung (1) die einfachere Gleichung (5)

$$fC_aH_{2b} = aA + bB$$

hervorgeht, deren zwei Konstanten A und B sich aus der Verbrennungswärme zweier Paraffine ableiten lassen, z. B.

$$fC_2H_6 = 2A + 3B = 367{,}31 \text{ Kal.}$$
$$fCH_4 = A + 2B = 212{,}36 \text{ Kal.}$$

Nun ist nach Lagerlöf die Verbrennungswärme des Methans

$$fCH_4 = f.C + 2.2fh_c = 212{,}36 \text{ Kal.}$$

und folglich ist $A = fC$ und $B = fh_c$. Aus den beiden ersten Gleichungen folgt

$$A = 107{,}45 \text{ Kal.},$$

während Lagerlöf den hypothetischen Wert 97,6 Kal. für fC als Grundlage für seine Berechnungen benutzt. (Aus meinen vollständigeren Daten berechnet, wird $A = 105{,}92$ Kal. (Gleichung 6).

Die im Abschnitt I entwickelte allgemeine und exakte Gleichung (3) zeigt, daß es unmöglich ist, aus der Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe die Konstanten v_1, v_2 und v_3 auf exaktem Wege zu bestimmen; man erhält nur die beiden Differenzen $(2v_1 - v_2)$ und $(3v_1 - v_3)$.

5. Mit dem Kapitel 8 der „Studien" Lagerlöfs beginnt eine neue Reihe von Irrtümern. Nachdem Lagerlöf vorher die Verbrennungswärme jedes Kohlenstoffatoms einer gasförmigen Verbindung willkürlich gleich 97,6 Kal. d. h. gleich derjenigen eines Atomgewichtes amorphen Kohlenstoffs gesetzt hat, wodurch die besprochenen Irrtümer der ersten Abteilung seiner Studien entstanden, versucht Lagerlöf nun denselben Wert aus dem Unterschiede der Verbrennungswerte zweier

Kohlenwasserstoffe, deren Moleküle nur um ein Koslenstoffatom sich unterscheiden, abzuleiten. Das ist folglich ganz derselbe Weg, den ich in Therm. Unters. Bd. IV, 249 ff. benutzt habe, um die besprochene Größe $(x - v_2)$ zu bestimmen.

Für eine solche Untersuchung ist es notwendig, nur numerische Werte, die etwa gleiche Genauigkeit besitzen, zu benutzen, weil sonst die Unterschiede zwischen denselben sehr fehlerhaft werden. Lagerlöf benutzt jedoch Werte, die in Berthelots Tabellenwerk enthalten sind, und aus denselben folgt dann:

$$fC_2H_4 - fC_2H_4 = 473{,}0 \text{ Kal.} - 341{,}1 \text{ Kal.} = 131{,}9 \text{ Kal.}$$

$$fC_2H_4 - fCH_4 = 341{,}1 \text{ Kal.} - 213{,}5 \text{ Kal.} = 127{,}6 \text{ Kal.}$$
$$fC_2H_6 - fC_2H_6 = 499{,}3 \text{ Kal.} - 372{,}3 \text{ Kal.} = 127{,}0 \text{ Kal.}$$

Aus diesen drei Werten berechnet Lagerlöf einen mittleren Wert, 129,6 Kal., und setzt denselben gleich fc, d. h. gleich der Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms einer gasförmigen Verbindung. Dieses ist aber ein doppelter Irrtum. Die Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe folgte aus der Formel (1)

$$fC_a H_{2b} = ax + 2by - \Sigma v,$$

und der gesuchte Unterschied der Verbrennungswärme zweier Kohlenwasserstoffe, deren Molekularformeln einen Unterschied von einem Kohlenstoffatom darbieten, wird dann

$$fC_{a+1}H_{2b} - fC_a H_{2b} = x - \Sigma_{a+1} v + \Sigma_a v.$$

Für die drei Differenzen erhält man somit

$$131{,}9 \text{ Kal.} = x - v_1 - v_2 + v_2$$
$$127{,}6 \text{ Kal.} = x - v_2$$
$$127{,}6 \text{ Kal.} = x - v_2$$

und die beiden Irrtümer sind, daß Lagerlöf erstens die drei Werte als identisch annimmt, und zweitens, daß er sie gleich x, d. h. gleich fc setzt. Lagerlöfs Beweisführung für die Richtigkeit seines Postulats folgt nur aus einer unbegründeten, für diesen Zweck ausgefertigten Hypothese.

Aus meinen experimentellen Daten abgeleitet, werden die besprochenen Differenzen:

$fC_3H_4 - fC_2H_4$	= 466,4 Kal.	— 332,2 Kal.	=	134,2 Kal.
$fC_2H_4 - fCH_4$	= 332,2 „	— 210,8 „	=	121,4 „
$fC_3H_6 - fC_2H_6$	= 491,3 „	— 369,0 „	=	122,3 „
$fC_4H_8 - fC_3H_8$	= 648,9 „	— 527,5 „	=	121,4 „
$fC_5H_{10} - fC_4H_{10}$	= 805,6 „	— 685,2 „	=	120,4 „
$fC_6H_{10} - fC_4H_{10}$	= 930,8 „	— 685,2 „	=	2.122,8 „ [1])

Außer diesen Beispielen aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe enthält Therm. Unters. IV noch neun andere, mit jenen ganz übereinstimmende, aus anderen Gruppen von Verbindungen abgeleitet.

Die Tabelle zeigt, daß die erste Differenz (sowie die entsprechende in Lagerlöf Zusammenstellung) nicht mit den übrigen identisch ist, und daß der Mittelwert der letzten fünf Differenzen gleich 121,8 Kal. ist, folglich

$$x = 121{,}8 \text{ Kal.} + v_2.$$

Es ist diese die von Lagerlöf wiederholt angegriffene Gleichung, in welcher zufolge Lagerlöfs Postulat „v_2 keineswegs vorkommen darf," obgleich dieselbe in exakter Weise abgeleitet ist (siehe auch I. Gleichung 8).

Lagerlöf benutzt nicht den Mittelwert meiner zahlreichen und übereinstimmenden Werte der besprochenen Differenz, sondern denjenigen der oben angegebenen drei Werte, von welchen der erste tatsächlich einer anderen Funktion als diejenige der beiden letzten entspricht; sein Mittelwert sollte deshalb 127,3 Kal. und nicht 129,6 Kal. sein; den letzteren setzt Lagerlöf alsdann gleich x oder *f.c.*

Hoch erfreut über dieses Resultat, schreibt Lagerlöf (69, 309): „Diese Zahl ist . . . ganz sicher der richtige Wert von *fc*, und daß dieselbe oben als Mittel gleich erhalten wurde, mag als ein glücklicher Zufall (!) betrachtet werden, ... Hätten wir indessem nicht eben jene Zahl gefunden, sondern eine in der Nähe liegende, so hätten wir jedenfalls die Zahl 129,6 bald gewählt, nachdem es gelungen war, die . . . . einfachen numerischen Beziehungen zwischen den Kaloriekonstanten aufzufinden, über die weiter berichtet werden wird."

6. Der Beweis, daß die Zahl 129,6 den richtigen Wert der Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms in einer gas-

[1]) Der letzte Untersehied: Diallyl-Butan, entspricht 2 $(x - v_2)$.

förmigen Verbindung ausdrückt, ist nach Lagerlöf einfach derjenige, daß dieselbe etwa $^4/_3$ mal die Verbrennungswärme eines Atomgewichts amorphen Kohlenstoffs ist, denn 129,6 ist viermal 32,4 und 97,6 gleich dreimal 32,5. Zufolge dessen wird dann diejenige des amorphen Kohlenstoffs zu 97,2 oder oder 3.32,4 berichtigt. Durch einige Änderungen in seinen vorhergehenden Berechnungen, glückt es ihm auch, die hypothetische Wärmetönung der einfachen Kohlenstoffbindung auf $-3{,}6 = -{}^1/_9.32{,}4$ zu fixieren, und von nun an wird alles ein Spiel der multiplen Proportionen mit der Grundzahl 3,6 Kal.; Lagerlöf sagt (69, 515): „wir werden deshalb künftig in allen thermochemischen Rechnungen für die im Äthan enthaltene einfache Kohlenstoffbindung den Wert $W' = 3{,}6$ Kal. benutzen". Deshalb wird nun auch die Verbrennungswärme des Wasserstoffs, welche in allen Berechnungen der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe einen wesentlichen Einfluß ausübt, zu einem Multiplum von 3,6 Kal. geändert und gleich 68,4 Kal. bei konstantem Volumen gesetzt, während Lagerlöf bis dahin den Wert 67,5 Kal. benutzt hat.

Dadurch werden nun die Resultate dieser Berechnungen, welche den Schluß seiner „Studien" bilden, in noch höherem Grade hypothetisch und ungenau, denn der Wert 129,6 ist jedenfalls nicht korrekt abgeleitet, er sollte nämlich 127,3 sein, da der erste seiner drei Werte, 131,9, einer anderen Reaktion als derjenige der beiden letzten entspricht.

Lagerlöf bezeichnet 129,6 Kal. als die Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms; **dieses ist aber ein Irrtum.** Ein „isoliertes" Kohlenstoffatom ist nur ein abgekürzter Ausdruck für ein Kohlenstoffatom als Bestandteil einer gasförmigen Verbindung. Das Molekül Methan enthält ein solches Atom, Äthan zwei solche Atome durch eine einfache Bindung verknüpft; Äthylen zwei solche durch eine doppelte Bindung vereinigt usw. Der Energiezustand dieser Atome ist selbstverständlich ein anderer als derjenige der Atome des komplexen Moleküls des festen Kohlenstoffs. Deshalb wird die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms einer gasförmigen Verbindung eine andere, als diejenige eines Atom-

gewichts des festen, amorphen oder kristallinischen Kohlenstoffes.

Die Größe 129,6 Kal. (genauer 122,1 Kal. zufolge Gleichung 8) ist jedoch nicht der Wert von fc oder x; sie entspricht nämlich der Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms, welches in einer gasförmigen Verbindung an ein anderes Kohlenstoffatom durch eine doppelte Bindung geknüpft ist. Es ist deshalb

$$fc - v_2 = 129{,}6 \text{ Kal. (genauer 122,1 Kal)}$$

während Lagerlöf willkürlich $fc = 129{,}6$ Kal. setzt; er versucht einen Beweis für die Gültigkeit seines Postulats zu geben; derselbe fußt aber auf seinen ungültigen Fundamentalgleichungen.

7. Lagerlöfs Fundamentalgleichung (13) gründet sich auf die Voraussetzung, daß x gleich (C,O_2) sei (siehe II. 2), z. B. gleich 97,6 Kal., und aus derselben folgt dann die Größe der Kohlenstoffbindungen Σv, welche den Inhalt seiner Tabelle I bilden, die aber auf der Annahme $x = (C,O_2)$ beruhen, und deshalb alle fehlerhaft sind.

Nachdem Lagerhöf nun zu dem Resultat gelangt ist, daß fc, oder was dasselbe ist, daß $x = 129{,}6$ Kal. sei, und da er unterdessen die Größe der zu benutzenden Fundamentalwerte, d. h. die experimentelle Verbrennungswärme des festen Kohlenstoffs und des Wasserstoffs geändert hat, um sie auf ein Multiplum einer willkürlichen Größe 3,6 Kal. zu bringen, wird nun die Tabelle I durch eine neue Tabelle ersetzt, in welcher die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe, sowie auch der Wert ihrer Kohlenstoffbindungen (Σv) aus den neuen willkürlichen Konstanten berechnet sind. Alle diese Werte der zweiten Tabelle sind folglich ebenso fehlerhaft wie diejenigen der ersten; die erhaltenen numerischen Resultate sind alle wertlos.

Und nun geht es in dieser Weise vorwärts mit den „Studien", Hypothesen und mathematischen Formeln, Irrtümer und Kritik folgen einander in bunter Reihe in dem über sechs Druckbogen großen Aufsatze. Da die ganze Arbeit auf hypothetischer Grundlage entwickelt ist, und zwar unter beweislich ungültigen Voraussetzungen, während meine Theorie der be-

sprochenen Wärmephönomene in exakter Weise und in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Daten entwickelt ist, wird es kein Wunder sein, daß Lagerlöf eine Unzahl von Unstimmigkeiten zwischen seinen und meinen theoretischen Resultaten entdeckt. Ohne Bedenken und ohne zu ahnen, daß er sich auf hypothetischem Boden bewegt, werden diese Mängel als eine Folge fehlerhafter Resultate meinerseits erklärt, während ich oben bewiesen habe, daß die fundamentalen Irrtümer seitens Lagerlöfs die wahre Ursache dieser Unstimmigkeiten bilden.

Lagerlöf schließt „diese erste Folge von Mitteilungen der Resultate seiner thermochemischen Studien" in der Hoffnung, daß wenigstens einige positive Resultate . . . gewonnen worden sind, und daß es ihm auch gelungen ist zu zeigen, daß sich die Thermochemie zur mathematischen Behandlung gut eigne". Freilich, aber der Charakter einer guten mathematischen Behandlung ist nach meiner Meinung: Einfachheit und Klarheit, während die „Thermochemischen Studien" von Lagerlöf nur Irrung und Verwirrung darbieten.

Kopenhagen, Januar 1905.

Versuche zur Darstellung des Nitroxylchlorides;

von

A. Gutbier und **J. Lohmann.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Universität Erlangen.)

Während man die verschiedensten Chloride einer Anzahl von anorganischen Säuren mit großer Leichtigkeit in einem reinen und wohldefinierten Zustande hat darstellen und die Eigenschaften dieser Chloride hat studieren können, ist man sich über die Existenz oder Nichtexistenz des Chlorids der Salpetersäure noch vollständig im Unklaren.

Müller[1]), Hasenbach[2]), Exner[3]), sowie Odel und Vignon[4]) glaubten das Nitroxylchlorid, NO_2Cl, in Gestalt einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit, deren Siedepunkte bei einer sehr niedrigen Temperatur — zwischen 2° und 5° — lag, isoliert zu haben, doch ist zu diesen Literaturangaben folgendes zu bemerken:

Hasenbach[5]) gibt nur von einem Versuche Analysenresultate an, welche aber, da er anstatt der für NO_2Cl berechneten 43,5 % Cl nur 42,2 % Cl fand, keinerlei Garantie dafür leisten, daß der genannte Forscher eine reine und einheitliche chemische Verbindung unter den Händen gehabt hat. Besonders interessant für uns ist die Tatsache, daß Hasenbach bei seinen Versuchen, das analog konstituierte Bromid der Salpetersäure darzustellen, Produkte erhielt, welche 34 % Br und 29 % Br enthielten, während sich für NO_2Br 63 % Br berechnen lassen; aus diesem Grunde kann es auch nicht verwunderlich erscheinen, daß Hasenbach weitere Untersuchungen, welche zur Bereitung des Nitroxyljodides führen sollten, aufgab.

---

[1]) Ann. Chem. **122**, 1.
[2]) Dies. Journ. [2] **4**, 1.
[3]) Wiener akad. Ber. [2] **65**, 120.
[4]) Compt. rend. **69**, 1142.
[5]) A. a. O.

Exner[1]) hat geglaubt, unter Benutzung des von Hasenbach[2]) geschilderten Verfahrens reines Nitroxylchlorid dargestellt zu haben, und hat ein daraus gewonnenes Präparat denn auch wirklich zum Studien der Untersalpetersäure verwendet.

Odel und Vignon[3]) führen überhaupt keine einzige Analysenzahl an, sondern begnügen sich mit der Erklärung, daß sie das Chlorid der Salpetersäure dargestellt hätten, daß die wäßrige Lösung ihres Produktes sauer reagiere, bei dem Versetzen mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag bilde und dann noch viel Salpetersäure enthalte.

Collingwood[4]) gelang es dagegen nicht, eine Flüssigkeit von annähernd konstantem Siedepunkte zu erhalten; in seiner Arbeit findet man viele vortreffliche Ansichten niedergelegt, welchen man unbedingt beipflichten muß und welche vor allen Dingen darin gipfeln, daß eine Verbindung dieser Art ohne Rektifikation unter keinen Umständen als rein angesehen werden könne.

Auch Geuther[5]) erhielt unter Anwendung der von Müller[6]) gegebenen Vorschrift nicht das gewünschte Nitroxylchlorid NO_2Cl, sondern nur das bekannte Nitrosylchlorid NOCl; leider enthält aber auch diese Arbeit keine analytischen Belege: Geuther begnügte sich einzig und allein mit der Feststellung des spezifischen Gewichts, welches er bei

$-18°$ zu 1,4380
$-15°$ zu 1,4250
$-12°$ zu 1,4165,

also in guter Übereinstimmung mit dem des Nitrosylchlorids fand.

Wir erkennen also, daß durch die beiden letztangeführten Arbeiten die Untersuchungen der älteren Forscher stark in Frage gestellt werden und können uns daher auch nicht darüber wundern, daß heute noch die gebräuchlichen Lehr-

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O. [3]) A. a. O.
[4]) Chem. Soc. Transact. 401, 222.
[5]) Ann. Chem. 245, 96.
[6]) A. a. O.

bücher der anorganischen Chemie das Nitroxylchlorid teils als beständig[1]), teils als zweifelhaft existierend[2]) angeben, teils seine Existenz verneinen.[3])

Da der Eine von uns die Absicht hatte, mit dem Nitroxylchlorid einige Versuche anzustellen, haben wir die vorliegende Untersuchung ausgeführt, deren Resultate uns zu der Ansicht gebracht haben, daß die Angaben von Collingwood[3]) und Geuther[4]) richtig sind, und daß weder Müller[5]) noch Hasenbach[6]) Exner[7]), noch auch Odel und Vignon[8]) das Nitroxylchlorid isoliert haben können.

Zur Darstellung einer chemischen Verbindung NO_2Cl kann man zwei verschiedene Wege einschlagen; man kann nämlich einerseits versuchen, eine direkte Vereinigung der beiden Komponenten — Stickstoffperoxyd und Chlor — herbeizuführen, oder man kann das eine Gas auf eine geeignete Verbindung des anderen Gases einwirken, also z. B. Silbernitrat mit Chlor oder Stickstoffperoxyd mit Phosphorpentachlorid reagieren lassen; da sich Säurechloride selbstverständlich nur bei vollständigem Ausschlusse von Feuchtigkeit gewinnen lassen, so haben wir unsere Aufmerksamkeit besonders darauf gerichtet, mit absolut trockenen Gefäßen und Materialien zu arbeiten, und wir haben außerdem die experimentellen Ausführungen durch Konstruktion geeigneter Apparate zu verbessern gesucht; daß wir natürlich auch ein besonders großes Gewicht auf die Reinheit der von uns verwendeten Ausgangsmaterialien gelegt haben, braucht wohl nicht erwähnt zu werden.

Da Hasenbach[9]) angegeben hat, daß er durch direkte Vereinigung von Stickstoffperoxyd und Chlor in einem bis zur Rotglut erhitzten Rohre leicht Nitroxylchlorid habe darstellen

---

[1]) H. Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie.
[2]) W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie.
[3]) V. v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie.
[4]) A. a. O. [5]) A. a. O. [6]) A. a. O.
[7]) A. a. O. [8]) A. a. O. [9]) A. a. O.

können, wandten wir zunächst dieses Verfahren in der folgenden Weise an:

Das Stickstoffperoxyd wurde aus mehrmals umkristallisiertem und von überschüssiger Salpetersäure so vollkommen, als nur möglich befreitem Bleinitrat gewonnen; da es uns ziemlich große Schwierigkeiten bereitete, das Salz vollständig trocknen zu können, so wurden die auf dem Wasserbade getrockneten, kleinen Kristalle fein zerrieben, dann im Luftbade zwei Stunden lang auf 150° und schließlich abermals die gleiche Zeit auf dem Sandbade auf 260° erhitzt; jetzt wurden zirka 280 g des heißen Pulvers in eine sorgfältig getrocknete und ebenfalls erhitzte geräumige Retorte gebracht und in dieser sofort wieder auf einem kleinen Sandbade erhitzt, bis die Zersetzung des Bleinitrates eintrat. Um zu verhindern, daß Salpetersäuredämpfe, welche durch Spuren von Wasser, deren Abwesenheit man, wie es scheint, trotz aller Vorsicht mit absoluter Sicherheit nicht ausschließen kann, entstanden sein konnten, das Stickstoffperoxyd verunreinigten, ließen wir die Dämpfe über Ätzkalk und Chlorcalcium streichen.

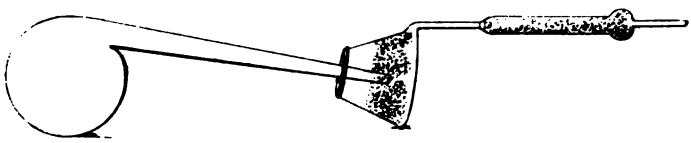


Fig. 1.

Dies geschah folgendermaßen: der Retortenhals mündete in der durch die nebenstehende Zeichnung veranschaulichten Weise in ein kurzes, aber geräumiges Erlenmeyerkölbchen, welches mit einem durchbohrten, paraffinierten Korkstopfen verschlossen und zur Hälfte mit gereinigten Ätzkalkstückchen angefüllt war; am Fuße des Kölbchens war eine Glasröhre angeschmolzen, welche die gasförmigen Zersetzungsprodukte weiter in angeschmolzene Trockenröhren führte, die teils mit Ätzkalk, teils mit Chlorcalcium angefüllt waren.

Besondere Versuche haben uns gezeigt, daß wir unter diesen Bedingungen absolut trockenes Stickstoffperoxyd erhalten konnten und daß dieses bei einer derartigen Behandlung keinerlei Veränderung erfährt.

Eine Verbindung der einzelnen Röhren durch Gummischläuche ist zu verwerfen, da diese von dem Stickstoffperoxyd stark angegriffen werden; als Ersatz für Gummischläuche empfehlen Odel und Vignon[1]) Glasröhren, welche sich dicht in einander einschieben lassen. Auch wir haben zunächst so gearbeitet und dabei die Verbindungsstellen mit Asbestpapier umwickelt und dann noch mit geschmolzenem Paraffin übergossen, doch war es viel zu mühsam mit einem solchen Apparate zu arbeiten, da er vollständig unbeweglich wurde und fortwährend undichte Stellen zeigte. Wir verwandten deshalb an denjenigen Stellen, an denen infolge der unbedingt notwendigen Beweglichkeit des Apparates das Zusammenschmelzen der Glasstücken nicht möglich war, Korkstopfen, welche mit Paraffin getränkt waren und sich dann auch als recht widerstandsfähig erwiesen.[2])

Da wir größere Mengen von Stickstoffperoxyd benötigten, verdichteten wir das trockene Gas später in einer genügend gekühlten Vorlage und ließen es dann zu den einzelnen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei wir uns eines weiter unten näher beschriebenen Apparates bedienten, mittels dessen wir den Gasstrom genau regulieren konnten.

Das Chlor bereiteten wir uns in einem Kippschen Apparate aus Chlorkalkwürfeln und Salzsäure; natürlich mußte auch dieses Gas vollkommen trocken sein und wir erreichten unseren Zweck in möglichst weitgehender Weise — absolut trocken kann nur flüssiges Chlor sein, das uns aber leider nicht zur Verfügung stand — dadurch, daß wir das Gas durch eine aus drei Chlorcalciumröhren und zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Trockenflaschen bestehende Vorrichtung hindurchleiteten.

Bei unseren ersten Versuchen wollten wir die Vereinigung der beiden Gase in einem 50 cm langen Verbrennungsrohre vor sich gehen lassen, welches folgendermaßen vorgerichtet war: auf der einen Seite war es mit einem doppelt durchbohrten,

[1]) A. a. O.

[2]) Schließlich fanden wir auch noch, daß Gummischläuche dadurch, daß sie längere Zeit in geschmolzenem Paraffin gelagert hatten, ziemlich widerstandsfähig sowohl gegen Chlor, als auch gegen Stickstoffperoxyd wurden.

paraffinierten Korkstopfen verschlossen, durch dessen Bohrungen zwei dünne Glasröhren bis beinahe zur Mitte des Verbrennungsrohres führten, während die durch die dünnen Glasröhren eingeleiteten Gase auf der anderen Seite des Rohres in zwei hintereinandergeschaltete, vollkommen trockene U-förmige Glasröhren eintreten konnten, welche in einer Kältemischung standen.

Nachdem der ganze Apparat mit Chlor gefüllt und die Flammen des Verbrennungsofens angezündet worden waren, ließen wir das trockene Stickstoffperoxyd hinzutreten und beide Gase in möglichst gleichmäßigem Strome durch die Röhre streichen.

An der Stelle, an welcher sich die beiden Gase im Rohre mischten, bemerkten wir eine Entfärbung des sonst noch bei der von uns angewandten Temperatur braungefärbten Stickstoffperoxydes; nach mehrstündigem Durchleiten gewannen wir schließlich in der letzten Vorlage eine geringe Menge einer gelb gefärbten Flüssigkeit, welche an der Luft stark rauchte, intensiv nach Chlor roch und sich auf Wasserzugabe unter Bildung einer geringen Trübung etwas erwärmte.

Bei der Wiederholung des Versuches verwandten wir drei Vorlagen und gewannen in der letzten wiederum nur eine geringe Menge der gelbgefärbten Flüssigkeit, welcher der Analyse[1]) nach 10,7 % Chlor enthielt; wir erhielten nämlich folgende Zahlen:

0,0758 g Substanz gaben 0,0329 g AgCl = 10,7 % Cl.

Da infolge der geringen Ausbeute eine Kontrollanalyse nicht ausgeführt werden konnte, und da wir den geringen Chlorgehalt des Produktes dem Umstande zuschreiben zu müssen glaubten, daß es uns nicht möglich gewesen war, die Gasströme genau zu regulieren, gaben wir unserer Apparatur eine neue Form und konstruierten für die Zugabe des Stickstoffperoxydes folgenden Apparat:

[1]) Wir führten diese Analyse so aus, daß wir die Flüssigkeit aus dem U-Rohre heraus rasch in ein gewogenes, mit tadellos eingeschliffenem Stopfen verschließbares Wägegläschen gossen, dieses dann wieder wogen, dann unter Wasser öffneten und schließlich sorgfältig abspritzten.

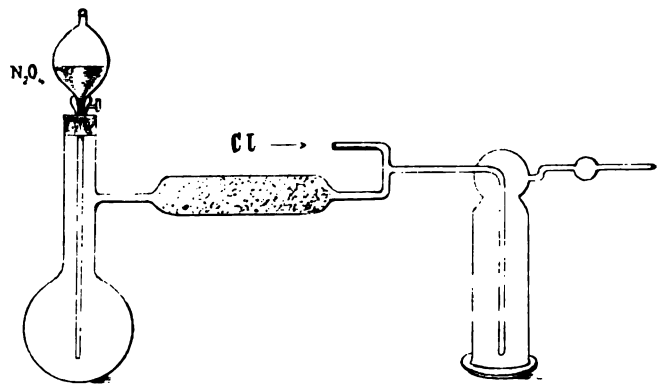


Fig. 2.

In ein ca. 3 ccm fassendes Fraktionskölbchen war mittels eines paraffinierten Korkstopfens ein kleiner Tropftrichter so weit hineingeschoben, daß seine Spitze bis fast auf den Boden reichte, während, wie aus der nebenstehenden Figur ersichtlich, an das seitlich abstehende Rohr eine Chlorcalciumröhre und an diese noch ein T-Rohr angeschmolzen war; dadurch, daß wir den Tropftrichter mit etwas flüssigem Stickstoffperoxyd füllten und dieses dann in das Fraktionskölbchen laufen ließen, konnten wir durch geringe Temperaturerhöhung die Flüssigkeit in Gas verwandeln, welches nach dem Passieren durch das Chlorcalciumrohr mit dem durch den zweiten Schenkel des T-Rohres eingeleiteten Chlorstrom in Berührung kam; nun wurden beide Gase noch durch eine angeschmolzene, sorgfältig getrocknete Gaswaschflasche geleitet, wodurch wir eine möglichst innige Vermengung erzielen wollten.

Da wir — höchstwahrscheinlich deshalb, weil die heißen Dämpfe nicht zeitig genug zur Abkühlung gebracht werden konnten — bei den ersten Versuchen nur in der letzten Vorlage eine sehr geringe Menge der Flüssigkeiten hatten verdichten können, benutzten wir von jetzt ab Vorlagen in größerer Anzahl und konstruierten zu diesem Zwecke einen besonderen Apparat, welchen wir für alle Arbeiten ähnlicher Art empfehlen können.

Wir schmolzen sechs kleine, unten abgerundete Waschflaschen so im Kreise aneinander, wie aus der nebenstehenden

Figur ersichtlich ist; die mit den Gaszuleitungsröhren versehenen tadellos eingeschliffenen Glasstöpsel bildeten einen offenen Kranz, an welchem die einzelnen Waschflaschen, um ein Herabfallen zu verhindern, mit Gummibändchen befestigt wurden.

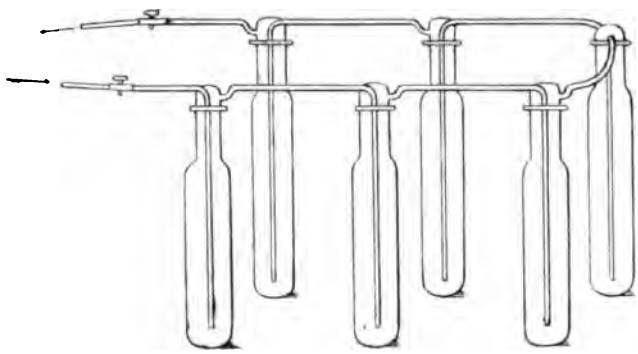


Fig. 8.

Die kreisförmige Anordnung wurde deshalb getroffen, damit der Apparat möglicht handlich in runde Kühlgefäße eingestellt werden konnte, ohne daß die Gefahr des Zerbrechens zugenommen hätte; die Vorzüge eines derartig konstruierten Apparates sind eben die, daß Gummi als Verbindung völlig umgangen wird und daß der heiße Gasstrom in genügender Weise zur Abkühlung gelangen kann.

Tatsächlich fanden wir denn auch bei dem nächsten, sechs Stunden andauernden Versuche in der ersten, zweiten und vierten Waschflasche eine gelbbraun gefärbte Flüssigkeit vor!

Da es galt, das gewonnene Reaktionsprodukt für die Analyse aus dem Kondensationsapparate zu entnehmen, ohne daß es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommen konnte, verfuhren wir folgendermaßen: die beiden Endröhren des Apparates wurden mit den eingeschliffenen Glashähnen verschlossen, dann wurde der ganze Apparat aus dem Kühlgefäße herausgenommen und in sechs Bechergläser, welche mit einer Eis-Kochsalzmischung angefüllt waren, so eingestellt, daß jede Waschflasche für sich in einem Glase stand. Das verschlossene Rohr des sechsten Waschfläschchens wurde hierauf mit Hilfe eines ganz kurzen paraffinierten Gummischlauches mit einem

doppelt gebogenen Glasröhrchen (s. Fig. 4) verbunden, welches sich ebenfalls in einer Kältemischung befand und an seinem freien Ende durch ein langes Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt wurde. Durch das Zuleitungsrohr des ersten Waschfläschchens wurde jetzt bei beiderseits geöffneten Hähnen ein sehr langsamer Strom von absolut trockener Kohlensäure hindurchgeleitet, wodurch das überschüssige Chlor entfernt wurde.

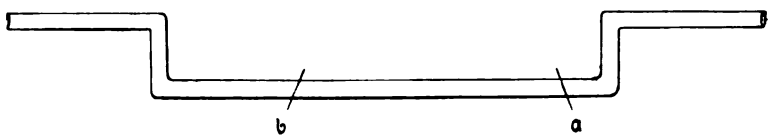


Fig. 4.

Als an dem Chlorcalciumrohr schließlich Chlor nicht mehr nachgewiesen werden konnte, nahmen wir nach einander von der sechsten, fünften und vierten Flasche die Eismischung fort und ersetzten sie durch Wasser von 0°, welches langsam und zwar nur durch die im Zimmer herrschende Temperatur erwärmt wurde. In das vierte Becherglas wurde außerdem noch ein gutes Thermometer eingeführt, damit wir ungefähr den Siedepunkt der in der vierten Waschflasche enthaltenen Flüssigkeit bestimmen konnten. Bei einer Temperatur von etwa 10° begann die Flüssigkeit zu sieden und destillierte ab; sie verdichtete sich in dem als Vorlage dienenden, doppelt gebogenen Glasröhrchen, welches, nachdem die Hähne des Kondensationsapparates wieder geschlossen worden waren, nach dem Abtrocknen zunächst bei *a* abgeschmolzen wurde; nach genügender Abkühlung wurde das zugeschmolzene Ende in die Eismischung getaucht und dann wurde das Rohr bei *b* zugeschmolzen.

Der Inhalt der zweiten und ebenso der ersten Flasche wurde in der gleichen Weise nach einander in derartige Röhren eingeschmolzen und zwar destillierte die Flüssigkeit, die sich in der zweiten Waschflasche befand, bei ungefähr 15°, der Inhalt der ersten Flasche dagegen erst bei 20° ab.

Die quantitativen Bestimmungen der drei Fraktionen führten wir folgendermaßen aus:

Jedes Röhrchen wurde mit seinem Inhalte gewogen und dann unter schwach alkalischem Wasser mit einem Platinspatel zertrümmert[1]); die Flüssigkeit wurde dann filtriert, worauf das Filter verascht und die auf ihm befindlichen Glassplitter zurückgewogen worden, so daß auf diese einfache Weise der Inhalt des Röhrchens bequem und genau bestimmt werden konnte, während in dem Filtrat der Chlorgehalt nach Zusatz von Salpetersäure ermittelt wurde.

Hinzuzufügen ist nur noch, daß in den Lösungen Sauerstoffverbindungen des Chlors nicht nachzuweisen waren!

Die bei dieser Versuchsreihe erhaltenen Analysenresultate waren folgende:

1. Gelbbraun gefärbte Flüssigkeit. Siedep. ca. 10°.

0,1020 g Substanz ergaben 0,0452 g Cl.

	Berechnet für NO_2Cl:	Gefunden:
Cl	43,5	10,88 %.

2. Gelbbraun gefärbte Flüssigkeit. Siedep. ca. 15°.

0,2370 g Substanz ergaben 0,1057 g AgCl.

	Berechnet für NO_2Cl:	Gefunden:
Cl	43,5	11,02 %.

3. Gelbgefärbte Flüssigkeit. Siedep. ca. 20°.

0,1510 g Substanz ergaben 0,0399 g AgCl.

	Berechnet für NO_2Cl:	Gefunden:
Cl	43,5	6,5 %.

Nach diesen Resultaten war für uns natürlich kein Zweifel mehr darüber vorhanden, daß wir es abermals mit unreinen Produkten zu tun hatten; vielleicht ist es daher auch von Interesse, wenn wir über folgende Eigenschaft der Reaktionsprodukte berichten: die in den Röhrchen eingeschlossenen Flüssigkeiten zeigten bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe Farbe, welche schon durch Handwärme in Braun überging.

Die Wiederholung des beschriebenen Versuchs führte abermals zu einem ganz anderen Resultate: Nach Verlauf von acht Stunden waren in der ersten, zweiten und sechsten Wasch-

[1]) Da es vorauszusehen war, daß in reinem Wasser eine heftige Reaktion vor sich gehen würde — tatsächlich trat bei einem derartigen Versuche eine Explosion ein — wurde die Reaktion dadurch abgeschwächt, daß man die Säuren in statu nascendi an Basen band.

flasche geringe Mengen von gelb bis braun gefärbten Flüssigkeiten vorhanden, welche während der Destillation wiederum verschiedene Siedepunkte und zwar ca. 10°, 15° und 20° zeigten. Infolge unglücklicher Zufälle konnten wir nur die im sechsten Waschgläschen enthaltene Flüssigkeit und zwar mit folgendem Resultate analysieren:

0,1314 g Substanz ergaben 0,0456 g AgCl.

	Berechnet für NO_2Cl:	Gefunden:
Cl	43,5	8,59 %

Da Collingwood der Ansicht ist, daß Stickstoffperoxyd bei höheren Temperaturen in Sauerstoff und Stickstoff zerfalle, waren wir nach einigen Mißerfolgen bestrebt, die Temperatur etwas niedriger und möglichst gleichmäßig dadurch zu halten, daß wir das Verbrennungsrohr durch ein großes U-Rohr ersetzten, welches in einem Ölbade konstant auf 100° erhitzt wurde und welches mit Glasperlen und Tonstücken angefüllt war, damit auch innerhalb des Rohres die Temperatur möglichst gleichmäßig erhalten werden konnte.

Nachdem nun der Versuch beendet worden war, zeigte die übrig bleibende Flüssigkeit überhaupt keine Chlorreaktion mehr und auch Wiederholungen führten zu den gleichen negativen Resultaten: In den Vorlagen hatte sich nur eine geringe Menge von Stickstoffperoxyd verdichtet!

Als wir uns nun noch durch andere Versuche, deren Beschreibung viel zu weit führen würde, davon überzeugt hatten, daß wir auch bei der Rektifikation der Flüssigkeiten niemals zu einheitlich zusammengesetzten Produkten gelangen und das Chlorid der Salpetersäure sicher niemals auf diesem Wege darstellen konnten, gingen wir zu den anderen Versuchen über und ließen somit das eine Gas auf eine chemische Verbindung des anderen Gases einwirken.

Hier kommt zunächst die Vorschrift von Odel und Vignon[1]) in Betracht, welche angeben, durch Einwirkung eines langsamen, trockenen Chlorstromes auf getrocknetes Silbernitrat nach der Gleichung:

$$2\,AgNO_3 + 2\,Cl_2 = 2\,AgCl + O_2 + 2\,NO_2Cl$$

[1] A. a. O.

in höchst einfacher Weise das Nitroxychlorid gewonnen zu haben.

Wir verfuhren daher wie folgt:

Ein U-förmig gebogenes Glasrohr (siehe nebenstehende Figur 5) wurde durch die mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschließbare Öffnung *b* mit fein zerriebenem vollkommen trockenen Silbernitrat und außerdem mit Glasperlen angefüllt, welch' letztere einerseits eine Vergrößerung der Oberfläche bewirkten und andererseits eine Verstopfung des Rohrs verhinderten; durch ein bei *a* angeschmolzenes Chlorcalciumrohr wurde hierauf trockenes Chlorgas in langsamem Strome eingeleitet, während das U-Rohr in einem Ölbade konstant auf 100° erhitzt wurde. Die bei *b* austretenden Dämpfe wurden durch die Öffnung *c* direkt in den oben beschriebenen Kondensationsapparat eingeleitet und daselbst verdichtet.

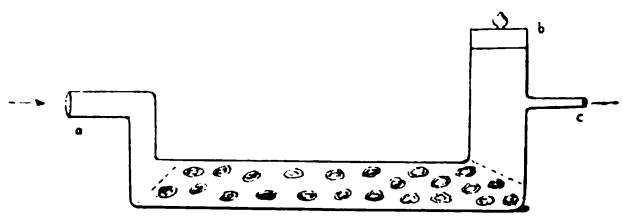


Fig. 5.

Trotzdem wir den Versuch mehrere Stunden lang ausdehnten, konnten wir in der verdichteten Flüssigkeit keinen wägbaren Niederschlag von Silberchlorid erzeugen; und ebenso negativ war auch das Resultat einer erneuten Versuchsreihe, die bei einer Temperatur von 150° ausgeführt wurde: die erhaltene gelbbraungefärbte Flüssigkeit (2 g) wurde nach der üblichen Behandlung durch Silbernitrat nur schwach getrübt.

Jetzt wandten wir uns einer neuen Modifikation der Darstellungsweise zu, indem wir Stickstoffperoxyd auf Phosphorpentachlorid einwirken ließen.

Dieser Weg ist von Müller[1]) bereits mit angeblich positivem Erfolge beschrieben worden, während Geuther[2])

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

bei der Wiederholung der Müllerschen Arbeit nur das Nitrosylchlorid isolieren konnte.

Zur Ausführung der beabsichtigten Reaktion verfuhren wir folgendermaßen:

Auf einem kleinen Fraktionskolben war ein Tropftrichter, dessen Rohr zu einer sehr dünnen Kapillare ausgezogen worden war und fast bis zu dem am Boden des Kölbchens befindlichen Phosphorpentachlorid reichte, aufgesetzt und zwar wurde die Dichtung zwischen Kolben und Trichter wieder durch Asbest und Paraffin bewirkt. Durch eine leise Erschütterung des Apparates, welcher aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist, konnte die Kapillare leicht in Schwingungen gesetzt und somit das aus dem Tropftrichter langsam herabträufelnde Stickstoffperoxyd gleichmäßig verteilt werden.

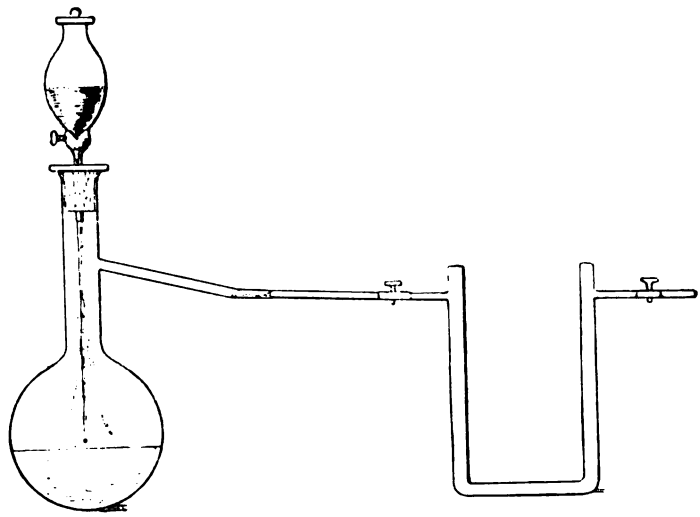


Fig. 6.

Als Vorlage benutzten wir eine mit zwei eingeschliffenen Glashähnen verschließbare U-Röhre, welche in diesen Fällen mit fester Kohlensäure gekühlt wurde.

Nachdem nun auch der Fraktionskolben auf mindestens — 18° abgekühlt worden war, öffneten wir den dem Kolben nächst liegenden Hahn, ließen dann das Stickstoffperoxyd langsam auf das Phosphorpentachlorid herabträufeln und sorgten durch schwaches Klopfen an dem Kolben dafür, daß eine

innige Vermischung der Reagentien zustande kam. In dem Augenblicke, in welchem das Stickstoffperoxyd mit dem Phosphorpentachlorid in Berührung kam, fand eine heftige Reaktion statt und gleichzeitig wurde in der Vorlage eine rotbraun gefärbte, sehr bewegliche Flüssigkeit verdichtet.

Nachdem das Reaktionsprodukt durch Kohlensäure in der beschriebenen Art und Weise von dem überschüssigen Chlor befreit worden war, wurde es in kleine Glasröhren eingeschmolzen und analysiert; zu erwähnen ist noch, daß das Präparat bei einer Temperatur von + 2° und + 5° destillierte.

Die Analysen derartig gewonnener Produkte ergaben folgende Resultate: [1])

1. 0,3988 g Substanz lieferten 0,9016 g AgCl.
2. 0,2478 g Substanz lieferten 0,5484 g AgCl.

	Berechnet für NO_2Cl:		Berechnet für NOCl:
Cl	43 5		54,2 %.
	Gefunden:	1. 55,8	2. 54,29 %.

Die Resultate, welche sich aus der vorliegenden, im kurzen Auszuge mitgeteilten Untersuchung ableiten lassen, sind folgende:

1. Die Reaktionsprodukte, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Stickstoffperoxyd entstehen, sind nicht als Nitroxylchlorid zu betrachten.

2. Bei der Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat konnten in den Reaktionsprodukten Chlor-Ionen in meßbarer Menge nicht nachgewiesen werden.

3. Bei der Reaktion zwischen Stickstoffperoxyd und Phosphorpentachlorid wurde Nitrosylchlorid erhalten.

4. Das Chlorid der Salpetersäure ist demnach bisher noch nicht dargestellt worden.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der kgl. Universität, Dezember 1904.

---

[1]) Bei einem Präparat gewannen wir folgende Zahlen:
0,1672 g Substanz ergaben 0,4288 g AgCl = 63,9 % Cl.
Es ist wahrscheinlich, daß dieser viel zu hoch gefundene Chlorgehalt mit der von van Heteren — Z. anorg. Chem. 22, 277 — konstatierten Tatsache zusammenhängt, daß Nitrosylchlorid bis zu 3 Atomen Chlor zu addieren imstande ist.

Über die Bologneser Leuchtsteine;

von

L. Vanino und **J. Gans.**

I. Mitteilung.

Verschiedene Anfragen über die sog. Bologneser Leuchtsteine veranlassen mich, im Verein mit J. Gans das Kapitel, welches der Eine von uns bereits seiner Zeit in den Neuesten Erfindungen und Erfahrungen 1903 in geschichtlicher, theoretischer und auch experimenteller Beziehung behandelt hat, nochmals einer experimentellen Bearbeitung zu unterziehen.

Weit zurück reicht die Bekanntschaft der Chemiker mit diesen sogenannten Phosphoren. Der Entdecker derselben, Vincentius Casciorolus, war nach den geschichtlichen Aufzeichnungen, welche wir kurz streifen wollen, ein Schuhmacher, der in seinen Mußestunden alchemistischen Studien oblag. Als derselbe zu Anfang des 17. Jahrhunderts in der Nähe von Bologna auf dem Monte Paderno nach mirakuleusen Naturprodukten suchte, fand er unter anderem den Schwerspat, welcher infolge seines Gewichtes seine Aufmerksamkeit erregte. Zu Hause angekommen, mischte und erhitzte er denselben mit etwas Eiweiß und Kohle, und seinen staunenden Augen zeigte sich bald, daß der Körper im Finstern leuchtete. Nach Caro Sterne soll diese Leuchtmasse, welche man nach dem Fundorte „Bologneser Leuchtstein“ nannte, das Interesse aller Jünger der hermetischen Kunst im höchsten Maße erregt haben, und die Gelehrten damaliger Zeit feierten den ehrsamen Schuster und Alchemisten nach dem Wortlaute des genannten Schriftstellers als den wahren Prometheus, der das Feuer von der Sonne herabzuholen verstanden habe, so daß es in der größten Kälte fortleuchtete. Anfänglich glaubte man auch, daß das Ausgangsmaterial zur Bereitung erwähnten Lichtträgers nur in Bologna

[1]) Pharmak. Spagyrica 1624.

zu finden sei, jedoch die fortschreitende Erkenntnis zeigte, daß es sich dabei um den an vielen Orten vorkommenden Schwerspat handelte. Das erste Rohmaterial der Darstellung war also Baryumsulfat, später zeigte sich, daß auch den übrigen Sulfiden der alkalischen Erden jene merkwürdige Eigenschaft, von der Sonne geborgtes Licht wieder abzugeben, eigen ist. Von ganz hervorragender Bedeutung war nun für die experimentelle Entwicklung der genannten Phosphore insbesondere der eine Umstand, daß man in neuerer Zeit erkannte, daß ganz geringe Spuren anderer Salze das Leuchtvermögen dieser Sulfide hervorrufen, und es ist daher selbstverständlich, daß sich die neueren experimentellen Versuche zur Herstellung von Leuchtsteinen nach dieser Richtung hin bewegten. In den achtziger Jahren zeigte uns Lecoq de Boisbaudran, daß geringe Beimengungen von Manganosalzen zu heller Phosphorescenz anregen und Verneuil Mourelo und andere Forscher, darunter insbesondere Lenard[1]), beobachteten, daß auch Zusätze von Alkalichloriden, Wismut- und Kupfersalzen die Leuchtkraft wesentlich erhöhen. Wie nun der Eine von uns später ermittelte, eignen sich gerade Uran und Wismut in ganz hervorragender Weise zur Erhöhung des Lichteffektes bei Strontiumsalzen. Es lag nun nichts näher, als die Wirkung des Urans bezw. Wismuts auch auf die Baryum- und Calciumsalze auszudehnen.

Wir gingen zu diesem Zwecke wie s. Z. von Strontiumthiosulfat vom Baryumthiosulfat aus. Zu seiner Darstellung löst man zweckmäßig Natriumthiosulfat und Baryumchlorid im molekularen Verhältnis in möglichst wenig Wasser, mischt die beiden Flüssigkeiten und gießt sie nach dem Erkalten in das gleiche Volumen Alkohol. Sofort scheidet sich ein Niederschlag ab, welcher abgesaugt und auf Ton getrocknet, gebrauchsfähig ist.

Baryumthiosulfat für sich im Rösslerofen etwa $^3/_4$ Stunden lang erhitzt, liefert einen Leuchtstein von geringem Leuchteffekt. Diese Beobachtung stimmt mit der Beobachtung Forsters[2]) überein, welcher ebenfalls verschiedene Versuche

[1]) s. Klatt u. Lenard, Wiedemanns Ann. 38, 90.
[2]) Ann. Phys. Chem. (1868) 133, Stück I.

mit genanntem Salze anstellte. Er bediente sich beim Erhitzen einer guten Lampe bezw. des Gebläses. Nach seinen Angaben wurden 3 g 20 Minuten lang über einer guten Lampe und 5 Minuten lang über dem Gebläse geglüht. Die erkaltete Masse war zusammengesintert und leuchtete mäßig hell grünlich, dabei erschienen einzelne Stellen mehr gelblich, andere dunkel. Die gleiche Beobachtung machten wir nun beim Erhitzen des Baryumthiosulfates im Rösslerofen, der eine Temperatur von etwa 1300° erzeugt.

Mischt man dagegen das thioschwefelsaure Baryum mit Uran und Wismut, so zeigt sich eine lebhafte Phosphorescenz von gelblichgrüner Farbe. Will man einen derartigen Leuchtstein darstellen, so empfiehlt es sich, nach folgender Vorschrift zu arbeiten.

60 g Baryumthiosulfat mische man mit 6 ccm einer 0,5 prozent. alkoholischen Urannitratlösung und 12 ccm einer 0,5 prozent. alkoholischen Wismutnitratlösung. Die Substanz wird im Rösslerofen $^3/_4$ Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten entleert man vorsichtig den Tiegelinhalt, um möglichst große Stücke zu erhalten, da dieselben eine bessere Phosphorescenz zeigen. Ein Versuch mit der doppelten Menge Uran ergab ein ähnliches Resultat. Versuche mit Thoriumnitrat, welche wir aus naheliegenden Gründen in den Kreis unserer Betrachtungen zogen, führten ebenfalls zu schönen Phosphoren. Weitere Versuche ohne Wismut hatten den gleichen Erfolg; wir möchten aber gleich hier bemerken, daß der aus Strontiumthiosulfat mit Wismut und Uran hergestellte Stein an Leuchteffekt die Präparate des Baryums durchweg übertrifft. Auch Blei wurde bei Strontiumthiosulfat zur Anwendung gebracht, und eine Mischung, bestehend aus Strontiumthiosulfat 20, Thornitrat 2 ccm (0,5 auf 100 Alkohol) und 4 ccm Bleinitrat im gleichen Verhältnis gelöst, lieferte einen Leuchtstein von weißblauer Farbe, während Blei allein einen Phosphor von geringerem Leuchteffekt gab.

Wir versuchten nun auch mittels anderer Ausgangsmaterialien zu guten Resultaten zu gelangen. Es lag der Gedanke nahe, in der Lenardschen Masse z. B. den Schwefel durch Tellur bezw. Selen zu ersetzen. Der Erfolg mit genannten Elementen war ein negativer, ebenso erwies sich das

dem Zink nahestehende Cadmiumsulfid zur Herstellung derartiger Massen als unzweckmäßig, während bekanntlich die Schwefelverbindung des Zinks eine Masse liefert, welche unter dem Namen Sidotsche Blende[1]) allgemein bekannt ist und ein grünes Licht ausstrahlt. Endlich ist noch zu bemerken, daß die Versuche mit dem Calciumthiosulfat mit den oben erwähnten Zusätzen zu keinerlei günstigem Resultat führten, dagegen erwies sich eine Zusetzung von Flußspat zu der Strontianitmasse als zweckmäßig. Die Vorschrift hierzu lautet folgendermaßen:

$SrCO_3$	100	g
K_2SO_4	0,5	„
Na_2SO_4	0,5	„
$MnSO_4$	0,4	„
CaF_2	20	„
S	100	„.

Die Masse im Rösslerofen $^3/_4$ Stunden lang erhitzt, wird steinhart und leuchtet mit intensiv goldgelber Farbe.

Es war uns nun auch daran gelegen, unsere Beobachtungen zu vervollständigen und uns ein eigenes Urteil über die schon vorhandenen Phosphore zu bilden. Wir stellten daher etwa an 50 der bereits bekannten Leuchtsteine her und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß vor allem zu den schönsten Phosphoren die Massen von Lenard, Mourelo, Vanino und die sog. Balmainsche Masse gehören. Ersterer Phosphor gibt ein schönes, goldgelbes Licht von hervorragender Stärke. Die Masse Mourelo leuchtet mit hellgelber Farbe, die Masse Vanino strahlt ein smaragdgrünes Licht aus, und endlich der Balmainsche Phosphor, welcher auch im Handel zu finden ist, erglänzt mit violettem Schimmer.

1. Masse Lenard.

Strontiumkarbonat	100	g
Schwefel	100	„
Kaliumchlorid	0,5	„
Natriumchlorid	0,5	„
Manganchlorid	0,4	„

Ein $^3/_4$ stündiges Erhitzen im Rösslerofen genügt.

[1]) Compt. rendus 137, 629; K. H. Hofmann u. W. Ducca, Ber. 1904, S. 3407.

I. $R.SO_2CH_2.CONH_2 + Br_2 + KOH = KBr + H_2O + R.SO_2CH_2.CONHBr.$

$RSO_2CH_2.CONHBr + 3KOH = K_2CO_3 + KBr + H_2O + RSO_2CH_2NH_2.$

II.

$$R.SO_2CH_2CONHBr + NH_2.COCH_2.SO_2R = HBr + R.SO_2CH_2.CONH\rangle CO.$$
$$RSO_2.CH_2NH\rangle$$

III. $R.SO_2CH_2NH_2 + 2Br_2 = R.SO_2CH_2NBr_2 + 2HBr.$

IV. $RSO_2CH_2NBr_2 - 2HBr = R.SO_2CN.$

Aus den im experimentellen Teile der Arbeit enthaltenen Versuchen ergibt sich, daß es nicht gelingt, die Hofmannsche Synthese an diesen arylsulfonierten Säureamiden auszuführen. Man kann nur die erste Phase dieses Prozesses, die Bildung sogenannter Bromamide (bezw. Chloramide) erreichen. Behandelt man solche Bromamide bezw. Chloramide mit Kalilauge, so erfolgt Spaltung und der Versuch führt zu bromierten, bezw. chlorierten Sulfonen. Wir haben solche Bromamide sowie die analogen Chloramide nur bei Phenyl-, p-Tolyl- und β-Naphtylsulfonacetamid dargestellt und die so gewonnenen Produkte in ihrem Verhalten gegen Kalilauge studiert. Im Anschluß hieran haben wir arylsulfonierte Acetonitrile durch Umsetzung von Monochloracetonitril mit sulfinsauren Salzen bereitet. Solche Nitrile zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit und relativ große Beständigkeit aus. Auffallend an diesen Nitrilen ist die Löslichkeit in wäßrigem Alkali unter Bildung von Salzen, eine Eigentümlichkeit, die in beschränktem Maße auch dem Benzylcyanid zukommt. In diesen Nitrilen ist der H der CH_2-Gruppe durch Alkalimetalle ersetzbar. Man erhält solche Alkalisalze, wenn man die festen Nitrile mit wäßriger Natronlauge übergießt. Diese Salze sind in heißem Wasser löslich und aus diesen Lösungen kann man durch Zusatz von Mineralsäure die unveränderten Nitrile wieder abscheiden. Es scheinen hierbei gleichzeitig oder nacheinander die beiden H-Atome der CH_2-Gruppe durch Na ersetzt zu werden, denn es ist, wie an späterer Stelle berichtet werden wird, gelungen, dieses eingeführte Alkalimetall durch Einwirkung von Halogenalkyl gegen Alkoholradikale sowie Benzylgruppen auszutauschen. Auf diese Weise sind von dem einen von uns Homologe von arylsulfonierten Acetonitrilen von der allgemeinen Formel

$RSO_2C(R)(R)CN$ bereitet worden. Über diese interessanten Homologen, in denen die CN-Gruppe der Verseifung einen großen Widerstand entgegensetzt, wird von dem einen von uns später berichtet werden.

Soweit unsere Versuche einen Einblick gestatten, scheinen in RSO_2CH_2CN ein oder beide H-Atome durch Na ersetzbar zu sein, doch scheint es, als ob die Verbindung $RSO_2C(Na)_2CN$ leichter zu erhalten ist als die Verbindung $RSO_2CH(Na)CN$. Näheren Aufschluß werden unsere bisher noch nicht abgeschlossenen Versuche liefern können.

Bei der großen Beständigkeit der Nitrile gegen Alkali lag der Gedanke nahe, ob sich nicht durch Reduktion solcher arylsulfonierter Acetonitrile ein Weg zur Bildung arylsulfonierter Aminbasen finden ließe. Man hätte, wenn dieser Prozeß praktisch ausführbar gewesen wäre, zu einem arylsulfonierten Äthylamin kommen müssen.

$$RSO_2.CH_2.CN + 4H = R.SO_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

Diese Annahme wurde durch den Versuch nicht bestätigt, da entweder keine Veränderung der Nitrile oder eine Spaltung derselben eintrat.

Nach diesem negativen Ergebnis haben wir versucht, von arylsulfonierten Thioacetamiden ausgehend, durch Reduktion derselben, zu arylsulfonierten Aminen zu gelangen.

$$RSO_2.CH_2.CSNH_2 + 2H_2 = H_2S + RSO_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

Wie verschiedene Beispiele aus der Literatur zeigen, gelingt es zuweilen leicht, in Thioamiden den S durch zwei H-Atome zu ersetzen, indem S hierbei als H_2S abgespalten wird. Die zu diesen, gleichfalls negativ verlaufenden Versuchen dienenden Thioamide ließen sich leicht aus den oben erwähnten Nitrilen durch Anlagerung von H_2S in alkoholischer, ammoniakalischer Lösung gewinnen.

$$R.SO_2.CH_2.CN + H_2S = RSO_2.CH_2.CS.NH_2.$$

Diese Thioamide entstanden meist sehr glatt und in guter Ausbeute. Sie sind sehr beständige, gut kristallisierende Verbindungen, die von wäßrigem Alkali leicht gelöst werden. Aus diesen alkalischen Lösungen können die Thioamide durch Einleiten von CO_2 wieder abgeschieden werden. Wenn auch der eigentliche Plan dieser Arbeit, d. h. die Darstellung von

I. $R.SO_2CH_2.CONH_2 + Br_2 + KOH = KBr + H_2O + R.SO_2CH_2.CONHBr.$

$RSO_2CH_2.CONHBr + 3\,KOH = K_2CO_3 + KBr + H_2O + RSO_2CH_2NH_2.$

II.

$$R.SO_2CH_2CONHBr + NH_2.COCH_2.SO_2R = HBr + R.SO_2CH_2.CONH\rangle CO.$$
$$RSO_2.CH_2NH\rangle$$

III. $R.SO_2CH_2NH_2 + 2Br_2 = R.SO_2CH_2NBr_2 + 2HBr.$

IV. $RSO_2CH_2NBr_2 - 2HBr = R.SO_2CN.$

Aus den im experimentellen Teile der Arbeit enthaltenen Versuchen ergibt sich, daß es nicht gelingt, die Hofmannsche Synthese an diesen arylsulfonierten Säureamiden auszuführen. Man kann nur die erste Phase dieses Prozesses, die Bildung sogenannter Bromamide (bezw. Chloramide) erreichen. Behandelt man solche Bromamide bezw. Chloramide mit Kalilauge, so erfolgt Spaltung und der Versuch führt zu bromierten, bezw. chlorierten Sulfonen. Wir haben solche Bromamide sowie die analogen Chloramide nur bei Phenyl-, p-Tolyl- und β-Naphtylsulfonacetamid dargestellt und die so gewonnenen Produkte in ihrem Verhalten gegen Kalilauge studiert. Im Anschluß hieran haben wir arylsulfonierte Acetonitrile durch Umsetzung von Monochloracetonitril mit sulfinsauren Salzen bereitet. Solche Nitrile zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit und relativ große Beständigkeit aus. Auffallend an diesen Nitrilen ist die Löslichkeit in wäßrigem Alkali unter Bildung von Salzen, eine Eigentümlichkeit, die in beschränktem Maße auch dem Benzylcyanid zukommt. In diesen Nitrilen ist der H der CH_2-Gruppe durch Alkalimetalle ersetzbar. Man erhält solche Alkalisalze, wenn man die festen Nitrile mit wäßriger Natronlauge übergießt. Diese Salze sind in heißem Wasser löslich und aus diesen Lösungen kann man durch Zusatz von Mineralsäure die unveränderten Nitrile wieder abscheiden. Es scheinen hierbei gleichzeitig oder nacheinander die beiden H-Atome der CH_2-Gruppe durch Na ersetzt zu werden, denn es ist, wie an späterer Stelle berichtet werden wird, gelungen, dieses eingeführte Alkalimetall durch Einwirkung von Halogenalkyl gegen Alkoholradikale sowie Benzylgruppen auszutauschen. Auf diese Weise sind von dem einen von uns Homologe von arylsulfonierten Acetonitrilen von der allgemeinen Formel

$RSO_2C(R)(R)CN$ bereitet worden. Über diese interessanten Homologen, in denen die CN-Gruppe der Verseifung einen großen Widerstand entgegensetzt, wird von dem einen von uns später berichtet werden.

Soweit unsere Versuche einen Einblick gestatten, scheinen in RSO_2CH_2CN ein oder beide H-Atome durch Na ersetzbar zu sein, doch scheint es, als ob die Verbindung $RSO_2C(Na)_2CN$ leichter zu erhalten ist als die Verbindung $RSO_2CH(Na)CN$. Näheren Aufschluß werden unsere bisher noch nicht abgeschlossenen Versuche liefern können.

Bei der großen Beständigkeit der Nitrile gegen Alkali lag der Gedanke nahe, ob sich nicht durch Reduktion solcher arylsulfonierter Acetonitrile ein Weg zur Bildung arylsulfonierter Aminbasen finden ließe. Man hätte, wenn dieser Prozeß praktisch ausführbar gewesen wäre, zu einem arylsulfonierten Äthylamin kommen müssen.

$$RSO_2.CH_2.CN + 4H = R.SO_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

Diese Annahme wurde durch den Versuch nicht bestätigt, da entweder keine Veränderung der Nitrile oder eine Spaltung derselben eintrat.

Nach diesem negativen Ergebnis haben wir versucht, von arylsulfonierten Thioacetamiden ausgehend, durch Reduktion derselben, zu arylsulfonierten Aminen zu gelangen.

$$RSO_2.CH_2.CSNH_2 + 2H_2 = H_2S + RSO_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

Wie verschiedene Beispiele aus der Literatur zeigen, gelingt es zuweilen leicht, in Thioamiden den S durch zwei H-Atome zu ersetzen, indem S hierbei als H_2S abgespalten wird. Die zu diesen, gleichfalls negativ verlaufenden Versuchen dienenden Thioamide ließen sich leicht aus den oben erwähnten Nitrilen durch Anlagerung von H_2S in alkoholischer, ammoniakalischer Lösung gewinnen.

$$R.SO_2.CH_2.CN + H_2S = RSO_2.CH_2.CS.NH_2.$$

Diese Thioamide entstanden meist sehr glatt und in guter Ausbeute. Sie sind sehr beständige, gut kristallisierende Verbindungen, die von wäßrigem Alkali leicht gelöst werden. Aus diesen alkalischen Lösungen können die Thioamide durch Einleiten von CO_2 wieder abgeschieden werden. Wenn auch der eigentliche Plan dieser Arbeit, d. h. die Darstellung von

arylsulfonierten Aminen auf keinem der drei versuchten Wege sich erreichen ließ, so zeigen doch andererseits die beschriebenen Nitrile und Thioamide ein recht interessantes Verhalten: Dies gilt bei den Nitrilen besonders wegen ihrer großen Aufnahmefähigkeit für H_2S, NH_2OH usw. Auch in ihrem Verhalten gegen Alkalien zeigen diese Nitrile ein interessantes Verhalten, indem sie Alkaliverbindungen zu bilden vermögen, deren Alkali gegen Alkoholradikale austauschbar ist. Sie ähneln in dieser Beziehung dem Malonsäureester, Acetessigester und Cyanessigsäureester. Besonders interessant ist das analoge Verhalten dieser arylsulfonierten Nitrile mit demjenigen des Cyanessigesters:

$$CH_2\begin{matrix}CN\\ CO_2C_2H_5\end{matrix} \qquad CH_2\begin{matrix}CN\\ SO_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Bei den arylsulfonierten Acetonitrilen entspricht der Rest ($SO_2C_6H_5$) der Gruppe ($CO_2C_2H_5$) des Cyanessigesters. Es ist dies ein weiteres Beispiel für die Analogie der Carbonsäure- und Sulfonsäureverbindungen, die sich ja bekanntermaßen auch auf deren Derivate erstreckt.

Arylsulfonierte Acetamide.

Diese Acetamidderivate lassen sich in guter Ausbeute bereiten, wenn man Monochloracetamid[1]) und sulfinsaure Salze

[1]) Das zu den Versuchen dienende Monochloracetamid wurde durch Schütteln von Chloressigester mit dem doppelten Volumen 10 prozent. NH_3 gewonnen. Stärkeres NH_3 muß vermieden werden, da sonst infolge hoher Reaktionstemperatur explosionsartige Erscheinungen auftreten können. Verdünnteres NH_3 hingegen wirkt sehr langsam und bedarf man einer sehr langen Schüttelzeit, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Auffallend ist ferner der Umstand, daß bei gleichen Ausgangsmaterialien unter scheinbar ganz denselben Bedingungen (das Schütteln geschah mit einer durch einen elektrischen Motor betriebenen Schüttelmaschine) sehr wechselnde Ausbeuten zuweilen erhalten werden. Wir haben deshalb in möglichst vielen Portionen das Amid bereitet und die mit NH_3 und Ester beschickten Schüttelcylinder immer nur halb mit Flüssigkeit gefüllt, um so ein recht gutes Durchschütteln erzielen zu können. Ist die Umsetzung unter Abscheidung des kristallinischen Amids erfolgt, so läßt man zweckmäßig etwa noch $^1/_2$—1 Tag das Ganze stehen, da hierdurch noch ein Teil des anfänglich gelösten Amids zur Abscheidung kommt. Auch die Mutterlauge von den ausgeschiedenen

in Gegenwart von wenig Alkohol einige Stunden lang im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Auch durch längeres Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung ohne Druck kann man sie erhalten, jedoch entstehen sie dann in schlechter Ausbeute. In Alkohol sind sie löslich, in Wasser meist schwer löslich.

Benzolsulfonacetamid, $C_8H_9O_3NS = C_6H_5SO_2.CH_2.CONH_2$. Dieses Amid ist zuerst von R. Otto[1]) aus Benzolsulfonessigsäureäthylester und Ammoniak erhalten worden. Als Schmelzpunkt gibt genannter Forscher für diese Verbindung 153° an. Bei wiederholter Darstellung fanden wir, daß der Schmelzpunkt der reinen Verbindung etwas höher liegt, wir fanden ihn zu 156°. Zur Bereitung des Benzolsulfonacetamids haben wir Monochloracetamid und benzolsulfinsaures Salz, nachdem diese Mischung mit wenig Alkohol durchfeuchtet war, im geschlossenen Rohr einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird der kristallinisch erstarrte Rohrinhalt zur Beseitigung des gebildeten Chlornatriums mit Wasser gewaschen und das in Wasser unlösliche Amid durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Man gewinnt so das Benzolsulfonacetamid in kleinen weißen, glänzenden Kristallnadeln vom Schmelzp. 156°. In Alkohol ist es leicht, in Äther schwer, in Wasser so gut wie unlöslich.

0,1728 g Subst gaben 11 ccm N bei 764 mm und 21° = 7,07 % N.

Ber. auf die Formel $C_8H_9O_3NS$:	Gefunden:
N = 7,04	7,07 %

p-Toluolsulfonacetamid, $C_9H_{11}O_3NS = C_6H_4.CH_3.SO_2.CH_2.CONH_2$. Das bisher noch nicht bekannte Amid erhält man aus Monochloracetamid und p-toluolsulfinsaurem Natrium, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung ohne

---

Kristallen gibt, wenn man sie langsam auf flachen Tellern bei Zimmertemperatur verdunsten läßt, weitere Mengen des Amids. Zuweilen erhält man bei dem beschriebenen Verfahren große Mengen wasserlöslicher Produkte, die sich beim Eindunsten der wäßrigen Mutterlauge gewinnen lassen. Daß nicht bloß ein Ammoniumsalz hier sich bildet, dürfte daraus hervorgehen, daß ein solches, mit P_2O_5 destilliertes Nebenprodukt keine Spur Monochloracetonitril ergab.

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 345.

Druck, oder nur mit Alkohol durchfeuchtet, im Rohr erhitzt. Nach Entfernung des Chlornatriums kristallisiert man das Reaktionsprodukt aus Alkohol um und erhält so das p-Toluolsulfonacetamid in feinen weißen Kristallnadeln, die in Alkohol und Essigäther sich leicht, in Wasser hingegen schwer lösen und bei 166° schmelzen.

I. 0,1795 g Substanz gaben 0,3316 g CO_2 = 50,37 % C und 0,0806 g H_2O = 4,99 % H.

II. 0,2278 g Substanz gaben 18 ccm N bei 751 mm und 19° = 6,48 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{11}O_3NS$:			Gefunden: I.	II.
C_9 =	108 =	50,71	50,37	— %
H_{11} =	11 =	5,16	4,99	— „
N =	14 =	6,57	—	6,48 „
S =	32 =	15,02	—	— „
O_3 =	48 =	22,54	—	— „
	213	100,00.		

o-Toluolsulfonacetamid, $C_9H_{11}O_3NS$. Das als Ausgangsmaterial dienende o-toluolsulfinsaure Salz wurde einerseits nach der Methode von Otto und Schiller[1]) aus o-Toluolsulfonchlorid, andererseits nach der Gattermannschen Methode aus reinem o-Toluidin gewonnen. Da das o-Toluolsulfonchlorid leicht noch etwas p-Toluolsulfonchlorid gelöst enthalten kann, so dürfte die zweite Bereitungsweise des sulfinsauren Salzes vorzuziehen sein. Das analog den oben genannten Verbindungen dargestellte und gereinigte o-Toluolsulfonacetamid erhält man aus Alkohol in feinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 144°.

I. 0,1683 g Substanz gaben 0,3117 g CO_2 = 50,51 % C und 0,0796 g H_2O = 5,26 % H.

II. 0,2158 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 18° und 760 mm = 6,32 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{11}O_3NS$:	Gefunden: I.	II.
C = 50,71	50,51	— %
H = 5,16	5,26	— „
N = 6,57	—	6,32 „

[1]) Ber. 9, 1585.

m-Toluolsulfonacetamid, $C_9H_{11}O_3NS$. Die als Ausgangsmaterial nötige Toluolsulfinsäure konnte nach der Gattermannschen Methode aus m-Toluidin nur in ganz geringer Ausbeute erhalten werden, da, wie wir schon an anderer Stelle[1]) gezeigt haben, die aus m-Toluidin bereitete Diazolösung bei dem Einleiten von SO_2-Gas reichliche Mengen eines intensiv roten, stark voluminösen Farbstoffes abscheidet. Da die Neigung zur Bildung dieses Farbstoffes eine außerordentlich große ist, so versagt die Gattermannsche Methode beim m-Toluidin, und man muß, wenn man eine nur überhaupt nennenswerte Ausbeute erzielen will, die Diazotierung des m-Toluidins in verdünnter, stark angesäuerter Lösung vornehmen, sowie das Einleiten von SO_2 in die gekühlte Diazotierungsflüssigkeit nicht zu lange ausdehnen, so daß das Eintragen von molekularem Kupfer vor der eventuellen Farbstoffabscheidung erfolgt. Über den roten Farbstoff haben wir früher schon eine kurze Mitteilung veröffentlicht. Wir haben die Versuche über diesen Körper fortgesetzt, zumal die anfänglich vermutete Konstitutionsformel, die wir allerdings unter gewissem Vorbehalt gegeben haben, nach neueren Versuchen, über die bald ausführlich berichtet werden soll, wenig Wahrscheinlichkeit besitzt. Wenn man nun bei der Darstellungsmethode der m-Toluolsulfinsäure nach Möglichkeit die Bildung dieses oben erwähnten roten Farbstoffes, der den Charakter einer Sulfonsäure besitzt, vermeiden kann, so gelangt man beim Ausäthern der mit molekularem Kupfer zersetzten und vorher mit SO_2 gesättigten Diazolösung zu geringen Mengen der öligen m-Toluolsulfinsäure, $C_7H_7SO_2H$. Das Öl zeigte, wie alle bisher bekannten Sulfinsäuren, stark bleichende, saure Eigenschaften, und wurde durch Neutralisieren mit verdünnter Sodalösung in m-toluolsulfinsaures Natrium übergeführt. Das so gewonnene Salz besitzt meist eine mehr oder weniger intensive gelbliche Färbung, die jedoch nicht dem Salze eigentümlich ist, sondern von geringen Beimengungen der Natriumverbindung des oben erwähnten roten Farbstoffes herrührt, die ein gelbgefärbtes wasserlösliches Salz bildet, und wie wir in unserer ersten Mitteilung über diesen Gegenstand schon ge-

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 297—309.

zeigt haben, einen sehr empfindlichen Indikator bildet, der an Empfindlichkeit dem Helianthin gleich, wenn nicht überlegen ist, und sich gleich dem Helianthin in Gegenwart von CO_2 und H_2S benutzen läßt.

Daß das in der oben geschilderten Weise erhaltene Natriumsalz der m-Toluolsulfinsäure entspricht, beweist nicht allein die nachstehende Analyse des aus dem Natriumsalze bereiteten Baryumsalzes, sondern auch eine Reihe von Umsetzungen, die mit dem Natriumsalze ausgeführt sind.

Analyse des m-toluolsulfinsauren Baryums.

1,0254 g Salz gaben 0,5352 g $BaSO_4$ = 30,68 % Ba.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}O_4S_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 30,65	30,68 %.

Die freie m-Toluolsulfinsäure scheint, im Gegensatz zu anderen Sulfinsäuren, schwer in kaltem Äther löslich zu sein, denn selbst nach wiederholtem Ausschütteln mit Äther enthielt die Reaktionsflüssigkeit noch Sulfinsäure, die bei längerem Stehen der ätherischen Lösung sehr leicht in einen in Wasser und Alkalicarbonat unlöslichen Körper übergeht, der vermutlich als ein m-Toluoldisulfoxyd anzusehen ist. Wegen schwieriger Reinigung dieses Zersetzungsproduktes können wir keinen näheren Aufschluß über die Konstitution desselben geben. So viel steht jedenfalls fest, daß die freie m-Toluolsulfinsäure sich durch keine allzu große Beständigkeit auszeichnet, daß aber ihre Salze, wie alle sulfinsauren Salze, sehr beständig sind.

Durch Umsetzung von Chloracetamid mit m-toluolsulfinsaurem Natrium, die analog den obigen Versuchen bewerkstelligt wurde, erhält man das m-Toluolsulfonacetamid in feinen, weißen Kristallnadeln vom Schmelzp. 146°, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind.

I. 0,1044 g Substanz gaben 0,1933 g CO_2 = 50,49 % C und 0,0465 g H_2O = 4,95 % H.

II. 0,1810 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 22° und 761 mm = 6,70 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{11}NSO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 50,71	50,49	— %
H = 5,16	4,95	— „
N = 6,57	—	6,70 „.

1,3,4-m-Xylolsulfonacetamid, $C_{10}H_{13}O_3NS$ = $C_6H_3(CH_3)_2.SO_2.CH_2.CONH_2$. Als Ausgangsmaterial diente Xylolsulfonsäure, deren Chlorid mittels Zinkstaub nach der Methode von Otto und Schiller in die zugehörige Sulfinsäure verwandelt wurde. Da die Umsetzung des genannten Chlorides mit wäßrigem Ammoniak das bei 137° schmelzende Sulfonamid (1,3,4-Xylolsulfonamid) lieferte, so liegt mithin in dem aus der ursprünglichen Sulfonsäure hergestellten Sulfinat ein Salz der 1,3,4-(m)Xylolsulfinsäure[1]) vor. Das Natriumsalz dieser Sulfinsäure, in bekannter Weise mit Monochloracetamid zur Umsetzung gebracht, lieferte das 1,3,4-(m)Xylolsulfonacetamid in weichen Kristallnadeln vom Schmelzp. 149°.

0,2484 g Subst. gaben 13,9 ccm N bei 22° und 746 mm = 6,21 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{13}NSO_3$:	Gefunden:
N = 6,17	6,21 %.

p-Chlorbenzolsulfonacetamid, $C_8H_8ClNSO_3$ = $C_6H_4(Cl)SO_2.CH_2.CONH_2$. Das p-chlorbenzolsulfinsaure Salz wurde entweder nach Gattermann aus p-Chloranilin gewonnen, oder Chlorbenzol wurde sulfuriert, die gebildete p-Sulfonsäure ins Chlorid uud letzteres dann in bekannter Weise in p-chlorbenzolsulfinsaures Natrium übergeführt. Das durch Einwirkung von p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium auf Monochloracetamid erhaltene p-Chlorbenzolsulfonacetamid bildet lange glänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 169°.

0,2272 g Substanz gaben 12 ccm N bei 19° und 755 mm = 6,03 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8ClNSO_3$:	Gefunden:
N = 5,99	6,03 %.

p-Brombenzolsulfonacetamid, $C_8H_8BrNSO_3$ = $C_6H_4(Br)SO_2.CH_2.CONH_2$. Zur Bereitung von p-brombenzolsulfinsaurem Natrium geht man am besten von Brombenzol aus, sulfuriert dieses, verwandelt die gebildete p-Brombenzolsulfonsäure ins Chlorid und setzt letzteres dann in bekannter Weise ins Sulfinat um. Das aus dem so gewonnenen Salze und Monochloracetamid hergestellte p-Brombenzolsulfonacet-

[1]) Zur Kontrolle wurde diese Säure auch nach Gattermann aus 1,3,4-(m)Xylidin bereitet.

amid bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol starke, weiße Nadeln vom Schmelzp. 166°.

I. 0,1581 g Substanz gaben 7,3 ccm N bei 24° und 744 mm = 5,06 % N.

II. 0,1074 g Subst. gaben 0,0718 g AgBr = 0,0305 g Br = 28,47 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8BrNSO_3$:	Gefunden: I.	II.
Br = 28,78	–	28,47 %
N = 5,04	5,06	– „.

p-Jodbenzolsulfonacetamid, $C_8H_8JNSO_3$ = $C_6H_4(J)SO_2.CH_2.CONH_2$. Die p-Jodbenzolsulfinsäure bezw. ihr Natriumsalz bereitet man aus p-Jodbenzol analog der entsprechenden Cl- oder Br-Verbindung. Mit Monochloracetamid gibt dann das p-jodbenzolsulfinsaure Natrium das p-Jodbenzolsulfonacetamid. Dasselbe erhält man aus Alkohol in Form sehr kleiner weißer Kriställchen vom Schmelzp. 189°.

0,0916 g Substanz gaben 0,0987 g CO_2 = 29,38 % C und 0,0209 g H_2O = 2,53 % H.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8J.NSO_3$:	Gefunden:
C = 29,54	29,38 %
H = 2,46	2,53 „.

α-Naphtalinsulfonacetamid, $C_{12}H_{11}NSO_3$ = $C_{10}H_7SO_2CH_2.CONH_2$. Das aus α-Naphtalinsulfonchlorid hergestellte α-naphtalinsulfinsaure Natrium gibt mit Monochloracetamid das α-Naphtalinsulfonacetamid, das nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol ein gelblich weißes, lockeres Kristallpulver bildet vom Schmelzp. 162°. In Alkohol ist das genannte Amid leicht, in Wasser verhältnismäßig leicht löslich.

I. 0,1521 g Substanz gaben 0,3235 g CO_2 = 58,01 % C und 0,0596 g H_2O = 4,35 % H.

II. 0,2314 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 23° und 746 mm = 5,83 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{11}NSO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 57,84	58,01	– %
H = 4,42	4,35	– „
N = 5,62	–	5,83 „.

β-Naphtalinsulfonacetamid, $C_{12}H_{11}NSO_3$. Die Darstellung des Amids erfolgt in analoger Weise wie bei der entsprechenden α-Verbindung. Aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, erhält man es als ein weißes Kristallpulver vom Schmelzp. 194°.

0,2711 g Subst. gaben 14,1 ccm N bei 22° und 753 mm = 5,84 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{11}NSO_3$:	Gefunden:
N = 5,62	5,84 %.

Verhalten der arylsulfonierten Acetamide gegen Brom (Chlor), bezw. Brom und Natronlauge. Der Zweck dieser Arbeit war festzustellen, ob die im Acetamid eingetretene Arylsulfongruppe irgend welchen Einfluß auf das Gelingen der Hofmannschen Synthese (Umwandlung der Säureamide in Amine) ausübt. A. W. Hofmann hat bereits in einer Mitteilung[1]) über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung gezeigt, daß, wenn die Säureamide negative Elemente (z. B. Cl) enthalten, die Bildung von Aminbasen nicht erfolgt. So erhielt er durch Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Monochloracetamid eine lebhafte Stickstoffentwicklung, sobald er die Substanzen in dem Verhältnis auf einander einwirken ließ, welches zu einem Amin hätte führen sollen.

Bekanntlich kann bei der Hofmannschen Synthese durch Abänderung der Versuchsbedingungen auch Harnstoffbildung eintreten, und war es dem genannten Forscher gelungen, als er die für die Harnstoffbildung geeigneten Verhältnisse wählte, zu einem gechlorten Methylacetylharnstoff, $(ClCH_2)NH.CO.NH(CH_2Cl.CO)$, zu gelangen. Trotzdem konnten die Bedingungen nicht mit Sicherheit festgestellt werden, unter denen der erwähnte Körper sich bildete; auch führte die Analyse nur zu Zahlen, die auf einen solchen gechlorten Harnstoff hinwiesen, und ließen dieselben gleichzeitig erkennen, daß mehr oder weniger des in diesem Harnstoff enthaltenen (Cl) gegen (OH) ersetzt worden war. Analog dem Monochloracetamid verhielt sich das Amid der Äthoxyacetsäure. Ein äthoxyliertes Amin läßt sich daraus mit alkalischer Bromlösung

[1]) Ber. 18, 2734.

nicht bereiten, während die Darstellung des äthoxylierten gemischten Harnstoffs $(C_2H_5O)CH_2.NH.CONH.CH_2(OC_2H_5)CO$ gelang.

War auch nach diesen Erfahrungen wenig Hoffnung vorhanden, zu einem arylsulfonierten Methylamin durch Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf arylsulfonierte Acetamide zu gelangen, so war andererseits doch die Bildung eines entsprechenden Harnstoffderivates nicht ausgeschlossen. Bei der praktischen Prüfung dieser Frage wählten wir zunächst die für eine Aminsynthese geeigneten Bedingungen, erhielten aber hierbei wohl gut kristallisierende, aber unscharf schmelzende und im Bromgehalte stark schwankende, daher nicht einheitliche Reaktionsprodukte. Wir beobachteten hierbei, wenn wir Benzolsulfonacetamid als Ausgangsmaterial benutzten, Schwankungen im Schmelzpunkt von 118°—140°, ähnliche große Differenzen zeigte der Bromgehalt; dem Benzolsulfonacetamid analog verhielt sich das p-Toluolsulfonacetamid gegen alkalische Bromlösung. Aus dem hohen Bromgehalte solcher Reaktionsprodukte konnte geschlossen werden, daß Brom nicht bloß auf die Amidgruppe des Säureamids einwirkt, sondern daß auch eine weitere Substitution von Brom in dem an die NH_2-Gruppe gebundenen Reste erfolgen muß.

Daß eine solche Annahme berechtigt war, beweisen die entsprechenden Versuche von A. W. Hofmann, der durch Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf das Amid der Phenylessigsäure neben Benzylamin ein bromiertes Benzylamin erhielt, in dem das Br-Atom vermutlich im Benzolkern enthalten ist. Um nun die Frage zu entscheiden, wieviel Wasserstoffatome in dem Benzolsulfonacetamid durch Brom eventuell substituiert werden könnten, wurde zunächst, nachdem die Einwirkung von alkalischer Bromlösung entweder keine einheitlichen Körper oder bei viel Bromüberschuß stickstofffreie Verbindungen ergeben hatte, das Verhalten des oben erwähnten Amids gegen Brom allein studiert.

Einwirkung von Brom auf Benzolsulfonacetamid in Eisessig.

Versetzt man eine Eisessiglösung des Benzolsulfonacetamids mit einer Auflösung von Brom in Eisessig und erwärmt

die rotbraun gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang, so scheidet sich, wenn man nach dieser Zeit die Lösung in das mehrfache Volumen Wasser eingießt, ein kristallinisches Reaktionsprodukt ab. Durch wiederholt ausgeführte Versuche ergab sich, daß man zu ein und demselben Körper kommt, ob man die für 4 oder 6 Atome Br berechnete Brommenge auf das Amid hat einwirken lassen. Ja selbst bei noch größerem Bromüberschusse verlief die Reaktion auch im gleichen Sinne. Bei Anwendung von zu viel Brom entweicht dieses entweder beim Eingießen der Lösung in Wasser oder es bleibt in der essigsauren Lösung zum Teil gelöst. Wir gossen die Eisessiglösung etwa in die vierfache Wassermenge, da bei Verwendung von zu viel Wasser eine Abscheidung des Reaktionsproduktes nicht eintritt, und man erst beim starken Einengen der mit Wasser zu stark verdünnten Eisessiglösung zu dem gewünschten Produkte gelangt.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol gewinnt man das Reaktionsprodukt in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 139°. In heißem Alkohol ist der Körper leicht löslich und läßt sich aus seiner alkoholischen Lösung durch geringen Wasserzusatz kristallinisch abscheiden.

I. 0,2322 g Substanz gaben 0,2306 g CO_2 = 27,08 % C und 0,0416 g H_2O = 1,99 % H.

II. 0,4626 g Substanz gaben 16 ccm N bei 26° und 752 mm = 3,79 % N.

III. 0,1323 g Substanz gaben 0,1384 g AgBr = 44,52 % Br.

Die gefundenen Analysenzahlen weisen darauf hin, daß durch das Brom kein Additionsprodukt entstanden ist, sondern Brom die Bildung eines Substitutionsproduktes veranlaßt haben muß.

Ber. auf die Formel $C_8H_9SO_2NBr_2$:			Ber. auf die Formel $C_8H_7SO_2NBr_2$:			Gefunden: I.	II.	III.	
C_8	= 96 =	26,74	C_8	= 96 =	26,89	27,08	—	—	%
H_9	= 9 =	2,51	H_7	= 7 =	1,96	1,99	—	—	„
S	= 32 =	8,92	S	= 32 =	8,96	—	—	—	„
O_2	= 48 =	13,37	O_2	= 48 =	13,14	—	—	—	„
N	= 14 =	3,89	N	= 14 =	3,92	—	3,79	—	„
Br_2	= 160 =	44,57	Br_2	= 160 =	44,83	—	—	44,52	„
	359	100,00		357	100,00.				

Die Abweichung in dem gefundenen Wasserstoff ist allerdings nicht so groß, um die Frage mit Sicherheit entscheiden

zu können, doch spricht für eine Substitution die außerordentliche Beständigkeit dieses Bromkörpers beim Umkristallisieren aus Alkohol, da wohl kaum ein Bromadditionsprodukt hierbei unverändert bleiben würde.

Auffallend ist nun an diesem Körper das Verhalten, welches er einer angesäuerten Jodkaliumlösung gegenüber besitzt. Löst man ihn in Eisessig und fügt hierzu eine konzentrierte, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung, so tritt bereits nach kurzem Stehen eine Gelb- bis Braunfärbung der Lösung infolge des frei gemachten Jods ein. Wir versuchten nun die Menge des frei gemachten Jods titrimetrisch zu ermitteln. Eine Anzahl in dieser Richtung ausgeführte Versuche, bei denen das Jod in Gegenwart von etwas Stärkelösung mittels Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden sollte, lehrte, daß nicht sofort alles Jod frei wird, der Prozeß bedarf einiger Zeit und läßt sich der Endpunkt der Titration daran erkennen, daß auch bei längerem Stehen die bis zur Farblosigkeit titrierte Flüssigkeit sich nicht wieder bläut.

Das geschilderte Verhalten könnte nun seine Erklärung darin finden, daß entweder Brom an die (NH_2)-Gruppe addiert ist, oder in diese ganz oder teilweise für H eingetreten ist.

Unter der Annahme, daß es sich um zwei angelagerte Bromatome handelt, müßten diese zwei Br-Atome gemäß der folgenden Gleichung zwei Jodatome in Freiheit setzen.

I. $C_6H_5SO_2.CH_2.CONH_2Br_2 + 2HJ = 2HBr + J_2 + C_6H_5SO_2.CH_2CONH_2.$

Geht man jedoch von der Annahme aus, daß beide Bromatome an Stelle der Wasserstoffatome der (NH_2)-Gruppe eingetreten sind, so würde folgende Umsetzungsgleichung sich ergeben.

II. $C_6H_5SO_2.CH_2.CONBr_2 + 4HJ = J_4 + 2HBr + C_6H_5SO_2CH_2.CONH_2.$

Das heißt, es würden auf 2 Bromatome 4 Jodatome frei gemacht.

Schließlich ist als dritter Fall noch derjenige möglich, daß in der (NH_2)-Gruppe nur 1 H durch Br ersetzt ist. Die Umsetzung müßte dann nach folgendem Schema verlaufen:

III. $C_6H_5SO_2CH_2.CONHBr + 2HJ = J_2 + HBr + C_6H_5SO_2.CH_2.CONH_2.$

In diesem Falle würde ein Br-Atom zwei Jodatome frei machen.

Der Versuch ergab folgendes Resultat.

0,1229 g Substanz, in Eisessig gelöst, mit einer starken JK-Lösung, die mit H_2SO_4 angesäuert war, versetzt, wurde so lange mit $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Zusatz von wenig Stärkelösung titriert, bis die entfärbte Flüssigkeit sich bei längerem Stehen nicht mehr bläute. Hierzu waren 6,9 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ nötig, entsprechend 0,0552 g Br, bezw. 0,0276 g Br oder 44,9 % Br, bezw. 22,45 % Br.

Daß die Titration im Sinne der Gleichung II verlaufe, ist hiernach ausgeschlossen und bleiben nur die beiden Möglichkeiten der Gleichungen I und III übrig. Da nun der niedrige Wasserstoffgehalt des bei 139° schmelzenden Bromkörpers, sowie seine Beständigkeit beim Umkristallisieren gegen eine direkte Bromanlagerung sprechen, so bleibt somit nur die Möglichkeit übrig, daß ein Bromatom entweder ein H-Atom in der Phenylgruppe oder ein solches in dem CH_2-Reste vertritt.

Für die Formel $(C_6H_6Br.SO_3)NHBr$ berechnet sich, in der Annahme, daß das in der (NH_2)-Gruppe eingetretene Bromatom mit der angesäuerten Jodkaliumlösung unter Abscheidung von Jod reagiert, ein Bromgehalt von 22,41 %, während die obige Titration 22,45 % Br ergab. Die Frage, welches weitere H-Atom durch das zweite Br ersetzt wird, läßt sich so einfach nicht entscheiden, da nach den Versuchen von Engelhardt[1]), welcher Forscher die Einwirkung von Cl bezw. Br auf die Phenylsulfonessigsäure bezw. deren Äthyläther studiert hat, die Möglichkeit in Betracht gezogen werden muß, daß nicht bloß das H der C_6H_5-Gruppe, sondern auch derjenige der CH_2-Gruppe durch Halogen vertreten werden kann. So gibt beispielsweise die Einwirkung von Brom auf Benzolsulfonessigsäure zwar nicht ein Bromsubstitut dieser Säure, sondern unter CO_2-Abspaltung ein Mono- oder Dibrommethylphenylsulfon, während der Ester der Benzolsulfonessigsäure vermutlich ein Bromsubstitut gibt, das allerdings von dem genannten Forscher nicht isoliert werden konnte.

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 540.

Auch die Einwirkung von 3 Mol. PCl_5 auf Benzolsulfonessigsäure scheint dafür zu sprechen, daß nicht bloß die (OH)-Gruppe durch Cl, sondern auch die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch 2 Cl-Atome ersetzt werden, da hierbei ein Dichlormethylphenylsulfon als Reaktionsprodukt entsteht.

Daß nun in dem oben geschilderten Falle die H-Atome der CH_2-Gruppe es sind, die durch Halogen ersetzt werden, kann man daraus schließen, daß das Monobrommethylphenylsulfon ($CH_2Br.SO_2C_6H_5$), welches neben dem Dibrommethylphenylsulfon ($CHBr_2SO_2.C_6H_5$) bei der Einwirkung von Brom auf Benzolsulfonessigsäure sich bildet, auch aus Methylenbromid und benzolsulfinsaurem Salz gemäß der folgenden Gleichung sich gewinnen läßt.

$$CH_2.Br_2 + C_6H_5SO_2Na = NaBr + CH_2Br.SO_2.C_6H_5.$$

Obiger Titrationsversuch hatte gezeigt, daß die Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Benzolsulfonacetamids eine Bromamidbildung herbeigeführt hatte, es blieb nun noch übrig, die Stellung des zweiten Bromatomes zu entscheiden.

Wir versuchten nun zunächst festzustellen, welche Wirkung Alkalilauge auf das Bromamid ausübt, ob diese Reaktion die Bildung eines arylsulfonierten Amins oder Harnstoffs ermöglicht.

Zu diesem Zwecke trugen wir das bei 139° schmelzende Bromamid $(C_8H_6BrSO_3)NHBr$ nach und nach in eine, auf dem Wasserbade erwärmte, wäßrige 30 prozent. Lösung von 3 Mol. KOH ein. Beim Eintragen trat eine milchige Trübung ein und schließlich erfolgte beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade die Abscheidung eines öligen Produktes, das durch Waschen mit Wasser gereinigt wurde. Löst man diesen Körper in kaltem Alkohol, in dem er sehr leicht löslich ist, so scheiden sich nach einigem Stehen aus der Lösung recht gut ausgebildete Kristallblättchen vom Schmelzp. 78° ab. Die Analyse spricht für ein Produkt von der unitären Formel $C_7H_6Br_2SO_2$.

0,1504 g Substanz gaben 0,1783 g AgBr = 50,45 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_7H_6Br_2SO_2$:	Gefunden:
Br = 50,96	50,45 %.

Durch die Einwirkung von KOH ist das ursprüngliche Bromamid (Schmelzp. 139°) unter NH_3- und CO_2-Abspaltung in ein dibromiertes Methylphenylsulfon übergegangen. Diese Gasabspaltung wurde durch einen zweiten Versuch bestätigt, bei dem das bromierte Benzolsulfonacetbromamid (Schmelzpunkt 139°) mit wäßrigem NaOH über kleiner Flamme erhitzt wurde. Es trat starke NH_3-Entwicklung unter Abscheidung eines öligen Körpers ein, und die von dem öligen Produkte getrennte alkalische Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen kohlensauren Alkalis, was sich beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit zeigte.

Das ölige Produkt gab nach dem Umkristallisieren ein bei 72°—74° schmelzendes kristallinisches Produkt, dessen Brombestimmung für ein dibromiertes Methylphenylsulfon spricht.

0,1762 g Substanz gaben 0,2128 g AgBr = 51,39 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_7H_6Br_2SO_2$:	Gefunden:
Br = 50,96	51,39 %.

Auch die Umsetzung des bei 139° schmelzenden Bromamides mit Natriumäthylat führte zu einem Körper vom Schmelzp. 74°—76°.

Es scheint somit, wenn man von den Schwankungen des Schmelzpunktes absieht, in allen diesen Produkten das bereits schon von Engelhardt beschriebene Dibrommethylphenylsulfon, $C_6H_5SO_2.CHBr_2$, vorzuliegen, für welches genannter Autor den Schmelzp. 76°—77° angibt und das er aus Benzolsulfonessigsäure bei Einwirkung von Brom unter Abspaltung von HBr und CO_2 erhielt. Man kann somit auf Grund obiger Ergebnisse sowie der von Engelhardt beobachteten Tatsachen es als ziemlich sicher annehmen, daß die Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Benzolsulfonacetamids zu folgender Verbindung: $C_8H_7O_3NSBr_2 = C_6H_5SO_2.CH(Br).CONHBr$ geführt hat, und daß somit in dem bei 139° schmelzenden Produkte ein Benzolsulfonmonobromacetbromamid vorliegt, das durch Einwirkung von Kalilauge in Dibrommethylphenylsulfon, $CHBr_2.SO_2C_6H_5$, übergeht. Daß in dem bei 139° schmelzenden Bromamid ein Bromatom in die NH_2-Gruppe des ursprünglichen Amids eingetreten ist,

beweist das Verhalten gegen Jodkaliumlösung. Würden beide Bromatome in der CH_2-Gruppe stehen, so wäre es unmöglich, daß der bei 139° schmelzende Körper aus Jodkaliumlösung Jod frei machen könne, sondern in diesem Falle müßten die beiden Bromatome, wie die leichte Entstehung des Dibrommethylphenylsulfons zeigt, fest gebunden sein. Wir müssen, unter Zugrundelegung der obigen Konstitutionsformel, bei der Einwirkung von Alkalilauge auf den Körper vom Schmelzpunkt 139° eine Wanderung des Bromatomes aus der Amidogruppe nach der CH_2-Gruppe annehmen, welcher Vorgang sich durch folgende Gleichungen erklären ließe:

I. $C_6H_5SO_2 . CHBr . CONHBr + NaOH = NaOBr + C_6H_5SO_2 . CHBrCONH_2$.

II. $C_6H_5SO_2 . CHBr . CONH_2 + NaOBr = NaOH + C_6H_5SO_2CBr_2 . CONH_2$.

III. $C_6H_5SO_2.CBr_2.CONH_2 + H_2O = NH_3 + CO_2 + C_6H_5SO_2.CHBr_2$.

Daß Brom und Natronlauge auf das Benzolsulfonacetamid bromierend und spaltend wirken, bestätigt der folgende Versuch. Versetzt man das genannte Amid mit flüssigem Brom im Überschuß, indem man zweckmäßig noch etwas Wasser oder Bromwasser zwecks gleichmäßigerer Verteilung zufügt, und setzt nun zu dem gebildeten Bromderivat 10prozent. wäßrige Natronlauge, so tritt lebhafte Reaktion ein, die Bromfarbe verschwindet und es bildet sich allmählich eine milchige Trübung, welche die Abscheidung eines weißen kristallinischen Körpers zur Folge hat. Dieses aus Alkohol umkristallisierte Produkt bildet glänzende weiße Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 145° und erweist sich als ein Tribrommethylphenylsulfon, $C_7H_5Br_3SO_2 = CBr_3.SO_2C_6H_5$.

I. 0,1953 g Subst. gaben 0,1505 g CO_2 = 21,02 % C und 0,0258 g H_2O = 1,47 % H.

II. 0,227 g Substanz gaben 0,3245 g AgBr = 60,84 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_7H_5Br_3SO_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 21,37	21,02	— %
H = 1,27	1,47	— „
Br = 61,08	—	60,84 „.

Die Bildung dieses Körpers scheint über das oben genannte Dibrommethylphenylsulfon $CHBr_2SO_2C_6H_5$ (Schmelz-

punkt 78°) zu erfolgen, da die Mutterlauge des bei 145° schmelzenden Tribrommethylphenylsulfons auch das niedriger schmelzende Dibromderivat enthielt. Läßt man ferner auf das Dibromderivat vom Schmelzp. 78° Brom und Natronlauge kurze Zeit in der Wärme reagieren, so geht das Dibrommethylphenylsulfon vom Schmelzp. 78° in das bei 145° schmelzende Tribrommethylphenylsulfon über. Die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Produkte vom Schmelzpunkt 145° waren identisch, da ein Gemisch beider den Schmelzp. 145° beibehielt.

Die obigen Versuche lehren, daß bei Einwirkung von Brom und Natronlauge auf Benzolsulfonacetamid weder Amin- noch Harnstoffbildung stattfindet. Läßt man Brom auf das in Eisessig gelöste Amid einwirken, so erhält man allerdings ein Bromamid, das aber bei nachträglicher Behandlung mit Natronlauge der Sulfonspaltung unterliegt.

Da es trotzdem nicht ausgeschlossen war, daß vielleicht andere Arylsulfonacetamide sich anders als das Benzolsulfonacetamid verhalten könnten, so haben wir auch noch entsprechende Versuche in der Toluol- und Naphtalinreihe ausgeführt und haben gleichzeitig auch noch die Reaktion zwischen den genannten Amiden und Chlor studiert.

Einwirkung von Chlor auf Benzolsulfonacetamid.

Leitet man in die Eisessiglösung des Benzolsulfonacetamids Chlorgas bis zur Sättigung ein, so beobachtet man nach einiger Zeit HCl-Entwicklung. Wird nach längerem Einleiten die Lösung in Wasser eingegossen, so erfolgt die Ausscheidung des kristallinischen Chlorkörpers. Durch Lösen desselben in Essigäther und Zufügen von Petroläther bis zur beginnenden Trübung erhält man das Chlorprodukt in weißen, derben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 144°.

I. 0,3057 g Substanz gaben kei 22° und 757 mm 12,8 ccm N = 4,72 % N.
II. 0,1961 g Substanz gaben 0,2746 g AgCl = 34,63 % Cl.
III. 0,1873 g Substanz gaben 0,2639 g AgCl = 34,87 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_6H_6Cl_3SO_3N$:	Gefunden: I.	II.	III.
N = 4,62	4,72	—	— %
Cl = 35,21	—	34,63	34,87 „.

0,0948 g Substanz gaben 0,1094 g AgBr = 49,11 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8O_2Br_2S$:	Gefunden:
Br = 48,78	49,11 %.

Das beschriebene Produkt ist vermutlich identisch mit dem von Engelhardt[1]) aus p-Toluolsulfonessigsäure bei Einwirkung von Brom unter CO_2- und HBr-Abspaltung gebildeten Sulfone.

Die Bildung dieses Dibrommethyltolylsulfons erklärt sich in der früher schon näher beschriebenen Weise, NH_3 und CO_2 werden aus dem bei 138° schmelzenden Bromamid abgespalten, während gleichzeitig noch ein zweites H-Atom der Methylgruppe durch Brom vertreten wird.

Zu demselben Körper vom Schmelzp. 116°—117° gelangt man auch, wenn man p-Toluolsulfonacetamid mit so viel Brom versetzt, daß das Amid sich eben auflöst und man dann 10prozent. NaOH bis zum Verschwinden der Gelbfärbung zufügt. Zuweilen tritt hierbei starke Reaktion ein, und durch die Reaktionswärme gelangt der Körper als weißes Produkt zur Abscheidung. Ist dies nicht der Fall, so erwärmt man bis zur beginnenden Trübung.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf p-Toluolsulfonacetamid in Eisessiglösung das p-Toluolsulfonacetbromamid, $C_7H_7SO_2.CH_2.CONHBr$, entsteht; wendet man unter gleichen Bedingungen 3 Mol. Brom an, so gelangt man zum p-Toluolsulfonmonobromacetbromamid, $C_7H_7SO_2.CH(Br).CONHBr$, während das letztgenannte Bromamid mit starker Alkalilauge unter Bildung von Dibrommethyl-p-tolylsulfon, $CHBr_2.SO_2C_7H_7$, gespalten wird.

Einwirkung von Chlor auf p-Toluolsulfonacetamid.

Löst man das genannte Amid in Eisessig und leitet in die Lösung trocknes Chlorgas bis zur Sättigung ein, so erhält man beim Eingießen der Eisessiglösung in Wasser einen weißen, kristallinischen Körper, der, nachdem sich das Umkristallisieren aus Alkohol als unzweckmäßig erwiesen, zur weiteren Reinigung nochmals in Eisessig gelöst und dessen

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 540.

Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. Man erhält auf diese Weise den Chlorkörper in Form weißer Kristalle vom Schmelzp. 124°.

0,0811 g Substanz gaben 0,0841 g AgCl = 25,64 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_9H_9Cl_4SO_2N$:	Gefunden:
Cl = 25,20	25,64 %.

Höchst wahrscheinlich liegt in dem beschriebenen Körper ein p-Toluolsulfonmonochloracetchloramid, $C_9H_9O_3NCl_2S = C_7H_7SO_2.CH(Cl)CONHCl$, vor. Wir vermuten eine derartige Konstitutionsformel, denn titrimetrische Versuche gaben keinen Aufschluß. Zwar vermag der genannte Körper in Eisessiglösung aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung Jod frei zu machen, doch entspricht die Menge des frei gemachten Jods nicht einer solchen, die dem obigen Chloramid entsprechen würde. Schon der analoge Körper in der Benzolreihe hatte gegenüber den Bromamiden der Benzolreihe eine viel größere Beständigkeit erkennen lassen, da in diesem Falle mindestens ein 24stündiges Stehenlassen mit angesäuerter Jodkaliumlösung zur vollständigen Jodabscheidung nötig war. Es scheint demnach das Chloramid der Toluolreihe noch beständiger zu sein, als dasjenige der Benzolreihe. Beim Erhitzen des Chlorkörpers mit 10prozent. NaOH wird NH_3 und CO_2 abgespalten, als Spaltungsprodukt entstand ein öliger, nicht weiter untersuchter Körper, in dem vermutlich ein chloriertes Methyltolylsulfon vorlag.

Verhalten des β-Naphtalinsulfonacetamids gegen Halogen bezw. Halogen und Alkali.

Einwirkung von Brom auf β-Naphtalinsulfonacetamid.

Erwärmt man das genannte Amid mit Brom in Eisessiglösung auf dem Wasserbade und reinigt das weiße Reaktionsprodukt durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser, so erhält man ein weißes kristallinisches, bei 172°—174° schmelzendes Pulver, dessen Analyse für ein β-Naphtalinsulfondibromacetbromamid, $C_{12}H_8O_3NBr_3S = C_{10}H_7SO_2.CBr_2.CONHBr$ zu sprechen scheint.

I. 0,1532 g Substanz gaben bei 22° und 746 mm 4,2 ccm N = 3,5 % N.

II. 0,1070 g Substanz gaben 0,1241 g AgBr = 49,35 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_8O_3NBr_3S$:	Gefunden: I.	II.
Br = 49,38	—	49,35 %.
N = 2,88	3,5	—.

Ein Titrationsversuch, bei dem das durch das Bromamid aus angesäuerter Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod ermittelt wurde, gab einen Wert, der etwas höher lag, als sich für obige Formel berechnet. Mit 30prozent. Kalilauge trat Sulfonspaltung unter NH_3- und CO_2-Entwicklung ein. Das Sulfon zeigt wenig Neigung zum Kristallisieren, bildet ein weißes Produkt vom Schmelzp. 108°—112° und ist ein Dibrommethyl-β-naphtylsulfon, $C_{11}H_8O_2Br_2S = C_{10}H_7SO CHBr_2$.

0,1018 g Substanz gaben 0,1020 g AgBr = 42,63 % Br.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_8O_2Br_2S$:	Gefunden:
Br = 43,28	42,63 %.

Eigentlich hätte man, wenn der Versuch mit KOH analog denjenigen der Benzol- und Toluolreihe eingetreten wäre, ein Tribrommethylnaphtylsulfon erwarten müssen. Ein solches, allerdings nicht in ganz reiner Form, erhält man, wenn man β-Naphtalinsulfonacetamid in wenig Brom löst und zur Lösung 10prozent. NaOH bis zur Entfärbung zufügt. Das kristallinisch abgeschiedene Reaktionsprodukt schmolz bei 150°—160°, ließ sich aber nicht durch Umkristallisieren reinigen. Eine Analyse des rohen Reaktionsproduktes läßt erkennen, daß ein tribromiertes Methylnaphtylsulfon vorliegt, allerdings nicht in ganz reinem Zustande. Ein solches Produkt ergab einen Bromgehalt von 55,23 % Br, während die Formel $C_{11}H_7SO_2Br_3$ 54,18 % Br verlangt.

Einwirkung von Chlor auf β-Naphtalinsulfonacetamid.

Leitet man in die Eisessiglösung des Amids Chlor ein und verdünnt nach dem Sättigen die Lösung mit Wasser, so erhält man einen schwer zu reinigenden Chlorkörper (Schmelz-

punkt 94°), der aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei macht, über dessen Konstitution wir jedoch keine Vermutungen anstellen wollen. Eine Chlorbestimmung ergab 35,92 % Cl. Ein Naphtalinsulfonacetamid, in dem 4 Cl-Atome eingetreten sind, verlangt 36,95 % Cl.

Die Versuche in der Naphtalinreihe lehren, daß auch hier Brom- und Chloramide sich darstellen lassen, daß aber auch diese bei nachheriger Behandlung mit Alkali einer Sulfonspaltung unterliegen, und weder eine Amin- noch eine Harnstoffsynthese sich ausführen läßt.

Arylsulfonierte Acetonitrile.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser sehr beständigen und durchweg sehr gut kristallisierenden Nitrile diente das Monochloracetonitril, das man durch Einwirkung von P_2O_5 auf Monochloracetamid bereitet. Zum Abdestillieren des Nitrils ist es sehr zweckmäßig, sich eines Vakuumapparates zu bedienen, da hierdurch das gebildete Nitril rasch aus der zähen Reaktionsmasse entfernt wird. Allerdings ist das zunächst übergehende Destillat noch amidhaltig und muß deshalb nochmals über P_2O_5 destilliert werden. Man gewinnt so ein völlig wasserklares Monochloracetonitril.

Benzolsulfonacetonitril, $C_8H_7O_2NS = C_6H_5SO_2.CH_2.CN$. Dasselbe erhält man in sehr guter Ausbeute, wenn man benzolsulfinsaures Natrium mit wenig Alkohol durchfeuchtet, dann etwas weniger als die theoretische Menge Monochloracetonitril zugibt und das Gemisch im geschlossenen Rohre einige Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Den nach dem Erkalten kristallinisch erstarrten Rohrinhalt behandelt man zur Entfernung des Chlornatriums bezw. des überschüssigen sulfinsauren Salzes mit kaltem Wasser, und kristallisiert den von kaltem Wasser nicht aufgenommenen Anteil aus Alkohol um. Man erhält so das Benzolsulfonacetonitril in schönen weißen, glänzenden Nadeln, die bei 114° schmelzen, beim Zerreiben häufig elektrisch werden, in Wasser schwer, in Alkohol relativ leicht löslich sind.

I. 0,2288 g Subst. gaben 0,4441 g CO_2 = 52,93 % C und 0,0789 g H_2O = 3,83 % H.

II. 0,1458 g Substanz gaben bei 26° und 756 mm 10,5 ccm N = 7,95 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_7O_2NS$:			Gefunden: I.	II.
C_8 =	96 =	53,04	52,93	— %
H_7 =	7 =	3,86	3,83	— „
N =	14 =	7,72	—	7,95 „
S =	32 =	17,69	—	— „
O_2 =	32 =	17,69	—	— „
	181	100,00.		

p-Toluolsulfonacetonitril, $C_9H_9O_2NS = C_7H_7SO_2.CH_2.CN$. Dasselbe wurde analog der Benzolverbindung aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Monochloracetonitril gewonnen. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man es in schönen weißen, lichtbrechenden Kristallen vom Schmelzpunkt 145°—146°. In Alkohol ist es leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,1754 g Subst. gaben 11,5 ccm N bei 20° und 734 mm = 7,23 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_9O_2NS$:	Gefunden:
N = 7,18	7,23 %.

o-Toluolsulfonacetonitril, $C_9H_9O_2NS$. Es empfiehlt sich, bei der Herstellung dieses Nitrils von o-toluolsulfinsaurem Natrium auszugehen, das man aus reinem o-Toluidin nach der Gattermannschen Methode gewonnen hat. Das obige Nitril scheidet sich ölig ab und erstarrt allmählich zu einer kristallinischen Masse.

m-Toluolsulfonacetonitril, $C_9H_9O_2NS$. Dasselbe wurde aus m-toluolsulfinsaurem Natrium und Monochloracetonitril bereitet und bildet nach dem Umkristallisieren Kristallnadeln vom Schmelzp. 168°.

0,0606 g Substanz gaben 0,1231 g CO_2 = 55,40 % C und 0,0265 g H_2O = 4,85 % H.

Berechnet auf die Formel $C_9H_9O_2NS$:	Gefunden:
C = 55,38	55,40 %
H = 4,62	4,85 „

1,3,4-Xylolsulfonacetonitril, $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_3(CH_3)_2SO_2.CH_2.CN$. Das aus Monochloracetonitril und

1,3,4-xylolsulfinsaurem Natrium bereitete Nitril bildet schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 79°—80°.

0,1127 g Substanz gaben 0,2380 g CO_2 = 57,59 % C und 0,0543 g H_2O = 5,35 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{11}O_2NS$:	Gefunden:
C = 57,42	57,59 %
H = 5,26	5,35 „.

α-Naphtalinsulfonacetonitril, $C_{12}H_9O_2NS = C_{10}H_7SO_2.CH_2CN$. Das aus Monochloracetonitril und α-naphtalinsulfinsaurem Natrium erhaltene Nitril wird aus Alkohol in schwach gefärbten langen Nadeln vom Schmelzp. 109° erhalten. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich.

I. 0,1460 g Subst. gaben 0,3326 g CO_2 = 62,13 % C und 0,0462 g H_2O = 3,52 % H.

II. 0,1902 g Substanz gaben 10,7 ccm N bei 20° und 758 mm = 6,23 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9O_2NS$:	Gefunden: I.	II.
C = 62,33	62,13	— %
H = 3,89	3,52	— „
N = 6,06	—	6,23 „.

β-Naphtalinsulfonacetonitril, $C_{12}H_9O_2NS$. β-Naphtalinsulfinsaures Natrium und Monochloracetonitril liefern zunächst als Reaktionsprodukt das Nitril als schmierige Masse, die aber allmählich erstarrt und aus Alkohol kleine leichte Kristalle vom Schmelzp. 95° liefert. In Alkohol ist das Nitril ziemlich leicht, in Wasser hingegen nur wenig löslich.

0,0838 g Subst. gaben 4,5 ccm N bei 23° und 759 mm = 6,04 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_9O_2NS$:	Gefunden:
N = 6,06	6,04 %.

p-Chlorbenzolsulfonacetonitril, $C_8H_6O_2NClS = C_6H_4(Cl)SO_2.CH_2.CN$. Wird aus p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium und Monochloracetonitril bereitet. Die p-Chlorbenzolsulfinsäure haben wir nach verschiedenen Methoden bereitet. 1. Nach Gattermann aus p-Chloranilin; 2. aus p-Chlorbenzolsulfonchlorid nach Otto und Schiller, und 3. aus p-chlorbenzolthiosulfonsaurem Salz, indem wir dieses entweder mittels Mineralsäure in p-Chlorbenzolsulfinsäure und Schwefel

zerlegten oder dem p-chlorbenzolthiosulfonsaurem Salze durch Behandeln mit wäßriger Cyankaliumlösung den Schwefel entzogen und dann durch Ansäuern die in salzsaurer Flüssigkeit schwer lösliche p-Chlorbenzolsulfinsäure zur Abscheidung brachten. Diese letztgenannte neue Methode ist insofern theoretisch interessant, als sie zeigt, wie leicht die konzentrierte CNK-Lösung den thiosulfonsauren Salzen den Schwefel entzieht und diese in sulfinsaure Salze umwandelt. Auf der anderen Seite ist es wieder bekannt, daß man durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung von sulfinsaurem Salze mit frisch gefälltem Schwefel zu den thiosulfonsauren Salzen gelangt. Praktisch verwertbar ist diese Methode bei solchen Sulfinsäuren, die sich nach der Otto-Schillerschen Methode schwierig oder gar nicht herstellen lassen. Ein Beispiel hierfür bietet die Darstellung der p-Jodbenzolsulfinsäure, über die an anderer Stelle eine kurze Mitteilung gegeben wird.

Für das p-Chlorbenzolsulfonacetonitril, zu dessen Gewinnung wir nach verschiedenen Methoden bereitetes p-chlorbenzolsulfinsaures Salz verwandten, ergab sich der Schmelzpunkt 169°. Es bildet aus Alkohol weiße glänzende Kristalle.

0,1901 g Subst. gaben 11,5 ccm N bei 24° und 747 mm = 6,66 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_6O_2NClS$:	Gefunden:
N = 6,51	6,66 %.

p-Brombenzolsulfonacetonitril, $C_8H_6O_2NBrS = C_6H_4(Br)SO_2.CH_2.CN$. Das aus Monochloracetonitril und p-brombenzolsulfinsaurem Natrium gewonnene Nitril bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol kleine, glänzende Kristalle vom Schmelzp. 194°.

I. 0,1201 g Substanz gaben 0,0859 g AgBr = 30,48 % Br.
II. 0,1197 g Substanz gaben 0,1050 g $BaSO_4$ = 12,05 % S.

Berechnet auf die Formel $C_8H_6O_2NSBr$:	Gefunden: I.	II.
Br = 30,77	30,48	— %
S = 12,35	—	12,05 „.

p-Jodbenzolsulfonacetonitril, $C_8H_6O_2NJS = C_6H_4(J)SO_2.CH_2.CN$. Das aus Monochloracetonitril und p-jodbenzolsulfinsaurem Salze bereitete Nitril bildet Kristalle vom Schmelzp. 213°—214°.

0,1717 g Substanz gaben 7 ccm N bei 22° und 759 mm = 4,6 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8O_2NJS$:	Gefunden:
N = 4,59	4,6 %.

m-Phenylendisulfonacetonitril, $C_{10}H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2CH_2.CN)_2$. Das Nitril erhält man nur in geringer Ausbeute, wenn man m-benzoldisulfinsaures Kalium mit Monochloracetonitril umsetzt und das Reaktionsprodukt aus Eisessiglösung mit Wasser fällt. Man kommt so zu Kristallen vom Schmelzp. 164°.

I. 0,0684 g Substanz gaben 0,1060 g CO_2 = 42,26 % C und 0,0190 g H_2O = 3,08 % H.

II. 0,1213 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 25° und 760 mm = 9,74 %.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_8O_4N_2S_2$:	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 42,25	42,26	— %
H = 2,83	3,08	— „
N = 9,86	—	9,74 „.

1,2,4-Toluylendisulfonacetonitril, $C_{11}H_{10}O_4N_2S_2 = C_7H_6(SO_2.CH_2.CN)_2$. Das genannte Nitril wurde aus 1,2,4-toluolsulfinsaurem Kalium und Monochloracetonitril bereitet. Die Ausbeute ist auch hier gering. Das Nitril bildet, aus Alkohol gereinigt, kleine Kristallnadeln vom Schmelzp. 179°.

0,0410 g Subst. gaben 3,5 ccm N bei 22° und 758 mm = 9,64 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{10}O_4N_2S_2$:	Gefunden:
N = 9,39	9,64 %.

Wir haben nun, wie dies in der Einleitung zu dieser Arbeit schon erwähnt wurde, versucht, durch Reduktion von arylsulfonierten Acetonitrilen zu den entsprechenden Aminbasen zu gelangen. Eine derartige Reduktion müßte im Sinne der folgenden Gleichung stattfinden:

$$RSO_2.CH_2.CN + 2H_2 = R.SO_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

Versuche, die mit dem Benzolsulfonacetonitril in dieser Hinsicht ausgeführt wurden, lehrten, daß diese Reduktion an den ziemlich beständigen Nitrilen sich nicht ausführen ließ, da entweder das Nitril überhaupt nicht verändert oder bei

stärkerer Reduktion gespalten wurde. Als beispielsweise das Benzolsulfonacetonitril in absolutem Alkohol bei Siedehitze mit metallischem Natrium behandelt wurde, konnte das unveränderte Nitril zurückgewonnen werden. Diese arylsulfonierten Acetonitrile bilden, indem der Wasserstoff der CH_2-Gruppe durch Alkalimetall ersetzt wird, Alkaliverbindungen. Man erhält solche durch Zufügen von C_2H_5ONa bezw. C_2H_5OK zum Nitril. Aber auch schon in kalter verdünnter, wäßriger Natronlauge lösen sich diese Nitrile unter Bildung von derartigen Natriumverbindungen auf und lassen sich aus diesen Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure oder Zufügen von Mineralsäuren wieder zur Abscheidung bringen.

Wir haben, da diese Nitrile gegen Alkali sehr beständig sind, weitere Reduktionsversuche in der Weise ausgeführt, daß wir die Lösung des Benzolsulfonacetonitrils in verdünnter, wäßriger Natronlauge mit Zinkstaub behandelten, und da hierbei die Wasserstoffentwicklung nur sehr träge von statten ging, so brachten wir in die alkalische Flüssigkeit ein Aluminiumblech, wodurch eine stürmische Entwicklung eintrat. Hierbei traten Gase auf, die rotes Lackmuspapier bläuten. Die nach eintägiger Einwirkung ausgeätherte Flüssigkeit gab an den Äther nur einen sehr unbedeutenden Anteil ab, während in der alkalischen Flüssigkeit Benzolsulfinsäure erkannt wurde. Gleich erfolglos verliefen weitere Versuche, bei denen das Benzolsulfonacetonitril in sehr verdünnter Natronlauge mit Aluminiumblech in Berührung blieb, sowie solche, bei denen die Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure versucht wurde.

Da diese Nitrile sich sehr beständig erwiesen hatten, so versuchten wir, ob sie sich leicht in beständige Imidoäther bezw. deren Chlorhydrate überführen lassen. Der Versuch wurde am Benzolsulfonacetonitril gemacht. Leitet man in die ätherische Lösung dieses Nitrils, die mit der theoretischen Menge absoluten Alkohols versetzt ist, trocknes HCl-Gas ein und versetzt nach dem Sättigen die Flüssigkeit mit einem großen Überschuß von wasserfreiem, alkoholfreiem Äther, so erhält man das Chlorhydrat des Benzolsulfonacetimidoäthyläthers, $C_6H_5SO_2.CH_2.C(OC_2H_5)NH.HCl$, in kleinen weißen Kriställchen.

I. 0,1158 g Substanz gaben 5,6 ccm N bei 22° und 758 mm = 5,46 % N.

II. 0,0689 g Substanz, in Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ in Gegenwart von K_2CrO_4 titriert, verbrauchten 0,04488 g $AgNO_3$, entsprechend 0,009372 g Cl = 13,60 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{14}O_3NClS$:	Gefunden: I.	II.
N = 5,32	5,46	— %
Cl = 13,48	—	13,60 „.

Weitere Versuche, solche Imidoäther in Amidine überzuführen, sind bereits im Gange.

Arylsulfonierte Thioacetamide.

Wir haben nun schließlich noch die arylsulfonierten Thioacetamide in ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel geprüft, um auf diese Weise eventuell zu Aminen zu gelangen.

Diese Thioamide ließen sich meist sehr leicht und in guter Ausbeute darstellen, wenn man die Nitrile in alkoholischer Lösung nach Zusatz von etwa dem halben Volumen alkoholischen Ammoniaks mit H_2S behandelt. Die Reaktion erfolgt dann im Sinne der Gleichung:

$$R\,SO_2CH_2.CN + H_2S = R.SO_2.CH_2.CSNH_2.$$

Solche Thioamide zeigen sich durchweg als gut kristallisierende Körper von weißer oder gelblichweißer Farbe, sie sind mehr oder weniger leicht in Alkohol löslich, lösen sich ferner in wäßrigen Alkalien unter Bildung von Salzen und lassen sich aus diesen Salzlösungen durch Einleiten von Kohlensäure wieder zur Abscheidung bringen. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, daß die eigentliche Konstitutionsformel solcher arylsulfonierter Thioacetamide dem Schema

$$R.SO_2CH_2.C\begin{cases}NH\\SH\end{cases}$$

entspricht.

Benzolsulfonthioacetamid, $C_8H_9O_2NS_2 = C_6H_5SO_2CH_2CSNH_2$. Als Benzolsulfonacetonitril in alkoholischer Lösung in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak mit H_2S-Gas behandelt wurde und die Flüssigkeit im verschlossenen Gefäße mehrere Stunden lang stehen blieb, hatten sich große gelblichweiße Kristalle des obigen Thioamids vom Schmelz-

punkt 170° abgeschieden. Das Filtrat von diesen Kristallen lieferte bei vorsichtigem Zusatz von Wasser weitere Mengen des Thioamids. Sehr gute Ausbeuten erhält man auch, wenn man eine Lösung des Nitrils in heißer, ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mit H_2S sättigt. Beim Erkalten scheidet sich dann eine reichliche Menge des Thioamids ab. Wird das Filtrat von solchen Kristallen unter Einleiten von H_2S eingeengt unter zeitweiligem Zufügen von geringen Mengen Wasser, so gewinnt man weitere Mengen dieses Thioamids in kleineren Kristallen vom Schmelzp. 170°.

0,1201 g Substanz gaben 0,1957 g CO_2 = 44,44 % C und 0,0435 g H_2O = 4,02 % H.

Berechnet auf die Formel $C_8H_9O_2NS_2$:	Gefunden:
C = 44,65	44,44 %
H = 4,18	4,02 „.

p-Toluolsulfonthioacetamid, $C_9H_{11}O_2NS_2 = C_7H_7SO_2 CH_2.CS.NH_2$. Dieses Thioamid gewinnt man in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 179°, wenn man in die konzentrierte heiße, ammoniakalisch-alkoholische Lösung H_2S einleitet und das Einengen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter gleichzeitigem Einleiten von H_2S ausführt.

I. 0,1107 g Substanz gaben 0,2235 g $BaSO_4$ = 27,73 % S.
II. 0,1670 g Subst. gaben 9 ccm N bei 19° und 739 mm = 6,03 % N

Berechnet auf die Formel $C_9H_{11}O_2NS_2$:	Gefunden: I.	II.
N = 6,11	—	6,03 %
S = 27,95	27,73	—.

m-Toluolsulfonthioacetamid, $C_9H_{11}O_2NS_2 = C_7H_7SO_2.CH_2.CSNH_2$. Das Thioamid erhält man als ein rein weißes kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 142°. Es ist weniger leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

0,0870 g Substanz gaben 0,1508 g CO_2 = 47,27 % C und 0,0367 g H_2O = 4.69 % H.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{11}O_2NS_2$:	Gefunden:
C = 47,17	47,27 %
H = 4,80	4,69 „.

1,3,4-Xylolsulfonthioacetamid, $C_{10}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_3(CH_3)_2SO_2.CH_2.CS.NH_2$. Man leitet auch hier zunächst

in die heiße, ammoniakalische, alkoholische Lösung H_2S ein und fügt dann unter fortwährendem Einleiten von H_2S zu der erkalteten Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wenig Wasser. Hierbei scheidet sich das Thioamid in kleinen gelblichen Kristallen vom Schmelzp. 118° ab.

0,0783 g Substanz gaben 0,1426 g CO_2 = 49,66 % C und 0,0874 g H_2O = 5,39 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{11}O_2NS_2$:	Gefunden:
C = 49,38	49,66 %
H = 5,35	5,39 „.

α-Naphtalinsulfonthioacetamid, $C_{12}H_{11}O_2NS_2 = C_{10}H_7SO_2.CH_2.CSNH_2$. Die Darstellung erfolgt, wie oben angedeutet. Das Thioamid bildet kleine, schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmelzp. 204°. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser.

I. 0,1651 g Subt. gaben 8 ccm N bei 23° und 751 mm = 5,36 % N.
II. 0,2321 g Substanz gaben 0,4074 g $BaSO_4$ = 24,08 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{11}O_2NS_2$:	Gefunden: I.	II.
N = 5,28	5,36	— %
S = 24,15	—	24,08 „.

β-Naphtalinsulfonthioacetamid, $C_{12}H_{11}O_2NS_2$. Analog den übrigen Thioamiden gewonnen, bildet es kleine, gelblichweiße Kristalle, die bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

0,2179 g Substanz gaben 0,4349 g CO_2 = 54,43 % C und 0,0778 g H_2O = 3,97 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{11}O_2NS_2$:	Gefunden:
C = 54,34	54,43 %
H = 4,15	3,97 „.

p-Chlorbenzolsulfonthioacetamid, $C_8H_8O_2NClS_2 = C_6H_4(Cl)SO_2CH_2CSNH_2$. Die Abscheidung erfolgt aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung nach dem Einleiten von H_2S auf vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser. Das Thioamid schmilzt bei 181°, ist leicht löslich in Alkohol, in Wasser schwerer löslich. Die Ausbeute ist schlecht.

0,0874 g Subst. gaben 4,5 ccm N bei 21° und 752 mm = 5,77 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8O_2NClS_2$:	Gefunden:
N = 5,62	5,77 %.

p-Brombenzolsulfonthioacetamid, $C_8H_8O_2NBrS_2 = C_6H_4(Br)SO_2.CH_2CSNH_2$. Dasselbe kommt auf vorsichtigen Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung in Form kleiner glänzender, schwach gelblich gefärbter Kristalle vom Schmelzpunkt 207° heraus.

0,1726 g Substanz gaben 0,2053 g CO_2 = 32,44 % C und 0,0382 g H_2O = 2,47 % H.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8O_2NBrS_2$:	Gefunden:
C = 32,65	32,44 %
H = 2,72	2,47 „.

p-Jodbenzolsulfonthioacetamid, $C_8H_8O_2NJS_2$. Man erhält dasselbe in Form eines feinen, kristallinischen, schwach gefärbten Pulvers vom Schmelzp. 203°.

0,1306 g Substanz gaben 0,1346 g CO_2 = 28,11 % C und 0,0276 g H_2O = 2,31 % H.

Berechnet auf die Formel $C_8H_8O_2NJS_2$:	Gefunden:
C = 28,15	28,11 %
H = 2,35	2,31 „.

m-Phenylendisulfonthioacetamid, $C_{10}H_{12}O_4N_2S_4 = C_6H_4(SO_2CH_2CSNH_2)_2$. Das genannte Thioamid scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser als graues Pulver vom Schmelzpunkt 189° ab.

0,0892 g Substanz gaben 0,2350 g $BaSO_4$ = 36,19 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{12}O_4N_2S_4$:	Gefunden:
S = 36,36	36,19 %.

Wie schon oben erwähnt, lösen sich diese Thioamide in wäßrigen Alkalien unter Bildung von Salzen auf. Übergießt man beispielsweise Benzolsulfonthioacetamid mit 10prozent. wäßriger Natronlauge, so tritt eine deutlich wahrnehmbare Volumenvermehrung des Thioamids ein und auf Wasserzusatz erfolgt sofortige Lösung. Durch Zufügen von C_2H_5ONa und

Äther kann man solche Alkalisalze aus den Thioamiden auch in fester Form bereiten. Diese Salze lösen sich klar in Wasser und werden durch Einleiten von CO_2 unter Abscheidung des kristallinischen Thioamids zersetzt.

Als wir zwecks Reduktion solcher Thioamide das Benzolsulfonthioacetamid mit alkoholischer HCl und Zinkstaub behandelten, trat H_2S- und Merkaptangeruch auf, während Phenyldisulfid, $(C_6H_5S)_2$, Schmelzp. 61°, nachgewiesen werden konnte. Es ist somit Spaltung eingetreten und das durch Reduktion gebildete C_6H_5SH ist durch den Luftsauerstoff zu Disulfid oxydiert worden. Als die saure, mit Äther ausgeschüttelte Reaktionsflüssigkeit nach dem Alkalisieren mit Wasserdämpfen behandelt wurde, konnte aus dem alkalisch reagierenden Destillate ein gut kristallisierendes Pt-Salz (42,06 % Pt) isoliert werden. Möglicherweise liegt in diesem Produkte ein Pt-Salz von Methylamin bezw. Äthylamin vor, das mit Platinsalmiak verunreinigt ist.

Als Benzolsulfonthioacetamid in alkalischer Flüssigkeit mittels Aluminium reduziert wurde, konnte Ammoniak und C_6H_5SH nachgewiesen werden, es war also auch unter diesen Bedingungen Spaltung eingetreten.

Über die Anlagerung von Hydroxylamin an arylsulfonierte Acetonitrile;

von

Julius Tröger und **Franz Volkmer.**

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In einer Arbeit, die der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hille[1]) ausgeführt hat, sind eine Reihe von arylsulfonierten Acetonitrilen beschrieben, die sich leicht durch Umsetzung von arylsulfinsauren Salzen mit Monochloracetonitril bereiten lassen. Diese sehr gut kristallisierenden Nitrile erwiesen sich H_2S gegenüber als sehr aufnahmefähig und sind von uns in der zitierten Arbeit eine Reihe von solchen Thioamiden beschrieben. Die Bildung von Amidoximen wurde zuerst von Tiemann und Krüger[2]) beobachtet und speziell am Benzonitril experimentell geprüft. Analoge Versuche liegen von Nordmann[3]) vor, der die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetonitril prüfte. Diese Addition von NH_2OH gelingt jedoch nicht in allen Fällen, so vermögen z. B. solche Nitrile, die auf dem gewöhnlichen Wege schwer oder nicht in Säuren überführbar sind, NH_2OH nicht aufzunehmen, und erfolgt die Anlagerung von NH_2OH im Allgemeinen bei kohlenstoffärmeren Nitrilen besser als bei hochmolekularen Nitrilen. Da bei aromatischen Nitrilen eine Nitrogruppe der Amidoximbildung günstig ist, so war es von Interesse zu prüfen, welchen Einfluß die in das Acetonitril eingetretene Arylsulfongruppe auf die Amidoximbildung ausübt. Wir haben uns vorläufig nur auf die Darstellung solcher Amidoxime beschränkt. Dieselben entstehen durchweg glatt und sind gut kristallisierende Körper. Gelegentlich der Darstellung dieser Amidoxime sind

---

[1]) J. Tröger u. W. Hille, dies. Journ. [2] 71, 201—235.

[2]) Tiemann u. Krüger, Ber. 17, 126 u. 1685.

[3]) Nordmann, Ber. 17, 2747.

auch einige neue Nitrile, die in der oben zitierten Abhandlung noch nicht beschrieben waren, in diese Arbeit mit aufgenommen worden.

Phenylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_8H_{10}N_2SO_3 = C_6H_5SO_2.CH_2.C\begin{matrix}NH_2\\NOH\end{matrix}.$$

Diesen Körper erhält man, mit Kristallwasser kristallisierend, wenn man eine alkoholische Lösung von Phenylsulfonacetonitril (Schmelzp. 114°) mit wäßrigen konzentrierten Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natrium längere Zeit bei mäßig warmer Temperatur stehen läßt. Wir ließen anfangs 1—2 Tage lang auf der warmen Platte eines Dampfapparates stehen und erhielten hierbei meist sehr schön ausgebildete Kristalle. Anfangs nahmen wir auf 1 Mol. Nitril 1 Mol. $NH_2OH.HCl$ und $^1/_2$ Mol. Na_2CO_3, doch empfiehlt es sich, wenn man von letzteren Reagentien die doppelte Menge nimmt, um einen Überschuß von Hydroxylamin mit dem Nitril in Reaktion zu bringen. Wir haben schließlich statt des Erwärmens auf der Dampfapparatplatte bei der Darstellung dieses, sowie der folgenden Amidoxime das Erwärmen auf dem Wasserbade vorgezogen. Wir lösten zu diesem Zwecke das Nitril in heißem Alkohol und erhitzten nach Zufügen der konzentrierten wäßrigen Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat ca. 1 Tag lang bei Wasserbadtemperatur. Als das Benzolsulfonacetonitril nach der letztgenannten Methode ca. $1-1^1/_2$ Tag lang mit NH_2OH behandelt wurde, war keine Kristallabscheidung eingetreten, doch erfolgte dieselbe dann nach längerem Stehen momentan. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf der Tonplatte getrocknet. Das so gewonnene Amidoxim bildet weiße, sehr kleine Kristalle. Wählt man die zuerst von uns angewandte Darstellungsmethode, so scheiden sich während des Erwärmens des Reaktionsgemisches auf der Dampfapparatplatte, wahrscheinlich infolge einer sehr langsamen Verdunstung des Alkohols, schöne glasglänzende Prismen ab. In einem besonderen Falle erhielten wir sogar, als wir die alkoholische Reaktionsflüssigkeit mit Wasser versetzten, das Amidoxim in Form glänzender weißer Blättchen. Der

Schmelzpunkt des Amidoxims ist nicht sehr scharf, er liegt bei ca. 158°, indem vorher die Verbindung meist sintert. Wir haben auch Produkte mit niederem (Schmelzp. 156°—157°) und höherem Schmelzpunkte (Schmelzp. 159°) unter den Händen gehabt, die jedoch denselben Körper darstellen, da Gemische dieser verschiedenen Produkte keine wesentlichen Abweichungen beim Schmelzpunkt erkennen lassen. Wahrscheinlich rühren diese geringen Schmelzpunktsschwankungen von dem Kristallwassergehalt her, da die Kristallwasserbestimmungen keine sehr gut übereinstimmenden Werte ergaben. Nach diesen Bestimmungen scheint das Amidoxim mit $^1/_2$ Molekül H_2O zu kristallisieren, doch scheint auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß es mit 1 Mol. H_2O in Kristallen sich aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung abscheidet. Nachstehend mögen Analysen von Produkten verschiedener Darstellung verzeichnet sein.

Analyse eines in langen glänzenden Kristallen erhaltenen Amidoxims vom Schmelzp. 156°—157°.

I. 0,2907 g Substanz gaben 0,4617 g CO_2, entsprechend 0,12592 g C = 43,3 % C (Wasserbestimmung verunglückt).

II. 0,3144 g Substanz gaben 35,5 ccm N bei 24,5° und 751 mm = 12,8 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_{10}N_2SO_3 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 43,05	43,3	— %
H = 4,93	—	— „
N = 12,56	—	12,8 „.

Analyse eines bei 158° schmelzenden Produktes.

I. 0,5196 g Substanz gaben beim Trocknen bei 105° Verlust an H_2O = 0,0190 g = 3,66 % H_2O.

II. 0,1209 g Substanz gaben 0,0190 g Verlust, entspr. 3,72 % H_2O.

III. 0,1741 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,2889 g CO_2, entsprechend 0,07879 g C = 45,25 % C und 0,0743 g H_2O, entsprechend 0,0825 g H = 4,74 % H.

H_2O-Gehalt für die Formel $C_8H_{10}N_2SO_3 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O = 4,04	3,66	3,72 %.

Berechnet auf die Formel $C_8H_{10}N_2SO_3$:	Gefunden: III.
C = 44,86	45,25 %
H = 4,97	4,74 „.

Analyse des obigen, bei 156°—157° schmelzenden Amidoxims nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol. Das gereinigte Produkt bildete weiße, glänzende lange Nadeln vom Schmelzp. 158°.

0,1416 g des bei 105° getrockneten Produktes gaben 0,2313 g CO_2, entsprechend 0,063082 g C = 44,55 % C und 0,0611 g H_2O, entsprechend 0,00679 g H = 4.8 % H.

Berechnet auf die Formel $C_8H_{10}N_2SO_3$:	Gefunden:
C = 44,86	44,55 %
H = 4,67	4,8 „.

Analyse eines bei 159° schmelzenden Produktes, das in langen glänzenden Kristallnadeln erhalten wurde, Kristallwasser enthielt, dessen Menge aber nicht bestimmt wurde. Die Analyse der lufttrocknen Substanz scheint jedoch für ein Amidoxim zu sprechen, das 1 Mol. H_2O enthielt.

0,1934 g Substanz gaben 0,2918 g CO_2, entsprechend 0,079582 g C = 41,15 % C und 0,0893 g H_2O, entsprechend 0,00992 g H = 5,13 % H

Berechnet auf die Formel $C_8H_{10}N_2SO_3 + H_2O$:	Gefunden:
C = 41,37	41,15 %
H = 5,17	5,13 „.

Aus den angeführten Analysen, die mit verschiedenen Darstellungsprodukten ausgeführt wurden, ist ersichtlich, daß das Phenylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_8H_{10}N_2SO_3 = C_6H_5SO_2CH_2-C\begin{cases}NH_2\\NOH\end{cases}$$

aus seiner wäßrig alkoholischen Lösung mit $^1/_2$, event. auch 1 Mol. H_2O Kristallwasser sich abscheidet.

p-Tolylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_9H_{12}N_2SO_3 = C_7H_7SO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NOH\end{cases}.$$

Dieses Amidoxim wurde analog der Phenylverbindung bereitet. Bei zwei Versuchen, bei denen das p-Tolylsulfonacetonitril (Schmelzp. 146°—147°) in alkoholischer Lösung mit konzentrierten wäßrigen Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat 2 Tage lang bei mäßiger Wärme auf dem Dampfapparate stehen blieb, wurden in dem einen Falle weiße blättrige Kristalle, die bei 190°—192° unter Zersetzung schmelzen, erhalten, im anderen Falle entstanden kleine körnige Kriställchen, die aus einem Gemisch von Alkohol und

Essigäther umkristallisiert wurden. Dieselben sinterten gegen 190° und schmolzen unter allmählicher Zersetzung bei ca. 196°. Eine Elementaranalyse des letztgenannten Produktes lieferte folgende Werte.

I. 0,1322 g Substanz gaben 0,2310 g CO_2, entsprechend 0,0630 g C = 47,65 % C und 0,0609 g H_2O, entsprechend 0,00676 g H = 5,11 % H

Die Kristalle vom Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt 190°—192° dienten zu nachfolgenden Bestimmungen.

II. 0,1706 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 25° und 758 mm = 12,7 % N.

III. 0,1998 g Substanz gaben 0,2111 g $BaSO_4$ = 14,51 % S.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{12}N_2SO_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 47,31	47,65	—	— %
H = 5,21	5,11	—	— „
N = 12,28	—	12,7	— „
S = 14,47	—	—	14,51 „.

Ein dritter Versuch zur Darstellung des Amidoxims wurde so ausgeführt, daß das in Alkohol gelöste Nitril mit wäßriger konzentrierten Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 $1^1/_2$ Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt und das Filtrat nach dieser Zeit vorsichtig behufs Kristallabscheidung mit Wasser versetzt wurde. Hierbei wurden kleine weiße Nadeln erhalten, die bei 190° unter Zersetzung schmolzen. Für die nun folgenden Amidoxime haben wir durchweg den letztgenannten Weg eingeschlagen. Wir haben dann die alkoholische wäßrige Lösung durch Konzentrieren bezw. Wasserzusatz zur Kristallisation gebracht und den Kristallniederschlag nach dem Filtrieren mit Wasser gut nachgewaschen.

o-Tolylsulfonäthenylamidoxim, $C_9H_{12}N_2SO_3$. Das als Ausgangsmaterial dienende o-Tolylsulfonacetonitril (C_7H_7. SO_2CH_2CN) ist ölig und kristallisiert nur schwierig. Beim längeren Stehen erhält man es in einer, aus sternförmig angeordneten Nadeln bestehender Kristallmasse. Es empfiehlt sich zur Bereitung des Nitrils die o-Toluolsulfinsäure bezw. ihr Alkalisalz nach der Gattermannschen Methode zu bereiten, da o-toluolsulfinsaures Salz, welches nach der Ottoschen Methode aus dem Handels-o-Toluolsulfonchlorid gewonnen wird, immer noch etwas p-Toluolsulfinat enthält. Wir

konstatierten diese Verunreinigung, als wir mit solchem Salze das obige Nitril darstellten. Wir erhielten bei unseren Kristallisationsversuchen zunächst gut kristallisierendes Nitril, das nach seinem Schmelzp. 140° auf p-Tolylsulfonacetonitril deutete. Die Mutterlauge von diesen Kristallen lieferte schließlich ein beim längeren Stehen kristallinisch erstarrendes Öl, in dem das eigentliche o-Tolylsulfonacetonitril vorlag. Daß das bei 140° schmelzende Produkt die p-Verbindung und nicht die gewünschte o-Verbindung war, konnte durch Überführung in das entsprechende Amidoxim bestätigt werden. Der Schmelzpunkt, sowie auch eine Stickstoffbestimmung (gef. 12,42%, ber. 12,28%) lehrten, daß das Amidoxim der p-Verbindung vorgelegen hatte. Geht man nun von einer Sulfinsäure aus, die aus unzweifelhaftem o-Toluidin hergestellt ist, so läßt sich dieser Übelstand vermeiden und man gelangt zu dem reinen o-Tolylsulfonacetonitril, das mit Hydroxylamin umgesetzt wurde. Hierbei resultierte eine alkoholische Lösung, die nach dem Einengen einen dickölligen Körper abschied, der nach kurzem Stehen fest wurde. Nach dem Behandeln mit Wasser wurde der feste Rückstand in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz das Amidoxim als weißes lockeres Pulver erhalten, das bei ca. 104° nicht ganz glatt schmilzt.

0,1604 g Subst. gaben 18 ccm N bei 26° und 760 mm = 12,4% N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{12}N_2SO_3$:	Gefunden:
N = 12,28	12,4%.

1,3,4-m-Xylylsulfonacetonitril, $C_6H_3(CH_3)_2SO_2.CH_2.CN$, wurde aus Monochloracetonitril und 1,3,4-xylolsulfinsaurem Natrium erhalten. Das Sulfinat war sowohl nach der Ottoschen Methode aus 1,3,4-m-Xylolsulfonchlorid mittels Zn-Staub, als auch nach der Gattermannschen Methode aus 1,3,4-m-Xylidin bereitet. In beiden Fällen wurde das Nitril in Form von kleinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 79°—80° erhalten.

1,3,4-m-Xylylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{10}H_{14}N_2SO_3 = C_6H_3(CH_3)_2SO_2.CH_2C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\\ NOH\end{matrix}.$$

Als das obige Nitril in alkoholischer Lösung mit NH_2OH in der geschilderten Weise behandelt wurde, schied sich aus der

Lösung nach vollendeter Umsetzung beim Erkalten kein Reaktionsprodukt aus. Wasserzusatz bewirkte eine ölige Fällung, die allmählich halbfest wurde. Das nach den beiden Verfahren bereitete Nitril führte zu demselben Amidoxim, das nur schwierig infolge seiner zu großen Löslichkeit gereinigt werden konnte. Nach vielen vergeblichen Versuchen führte schließlich folgendes Reinigungsverfahren zum Ziele und lieferte in beiden Fällen dasselbe Produkt. Zu dieser Reinigung löst man das rohe Amidoxim in wenig Essigäther und fügt Petroläther bis zur beginnenden Trübung hinzu. Nach kurzem Stehen scheidet sich dann das Amidoxim in einer wolligen, weißen kristallinischen Masse aus, die bei 142° unter Zersetzung schmolz.

0,0764 g Subst. gaben 8 ccm N bei 27° und 753 mm = 11,4 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{10}H_{14}N_2SO_3$:	
N = 11,57	11,4 %.

ψ-Cumylsulfonacetonitril(1,2,4,5), $C_{11}H_{13}NSO_2$ = $C_6H_2(CH_3)_3.SO_2.CH_2.CN$. Zur Gewinnung dieses Nitrils wurde ψ-cumolsulfinsaures Natrium, das nach Gattermann aus ψ-Cumidin bereitet war, mit Monochloracetonitril in Umsetzung gebracht. Man gewinnt hierbei das obige Nitril in Form langer glänzender Kristallnadeln, die bei 110°—111° schmelzen, vorher aber etwas sintern. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte, daß in dem erhaltenen Produkte das bisher noch nicht beschriebene Nitril vorlag.

0,1443 g Subst. gaben 8,6 ccm N bei 26° und 754 mm = 6,55 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{11}H_{13}NSO_2$:	
N = 6,27	6,55 %.

ψ-Cumylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{11}H_{16}N_2SO_3 = C_6H_2(CH_3)_3.SO_2.CH_2C\begin{matrix}NH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ NOH\end{matrix}.$$

Das Amidoxim wird in der üblichen Weise bereitet und läßt sich aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit auf Wasserzusatz in weißen glänzenden Blättchen abscheiden, die bei 146° schmelzen.

0,1135 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 26° und 754 mm = 11,13 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{16}N_2SO_3$:	Gefunden:
N = 10,94	11,13 %.

α-Naphtylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{12}H_{12}N_2SO_3 = C_{10}H_7SO_2CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NOH\end{matrix}.$$

Das α-Naphtylsulfonacetonitril (Schmelzp. 109°) wurde mit NH_2OH in der üblichen Weise behandelt. Nach $1^1/_2$ tägiger Einwirkung schied die wäßrig-alkoholische Reaktionsflüssigkeit beim Erkalten kleine Kristalle ab, deren Menge durch vorsichtigen Wasserzusatz vermehrt werden konnte. Diese Kristalle, deren Schmelzpunkt bezw. Zersetzungspunkt bei ca. 200° lag, wurden aus Alkohol umkristallisiert. In diesem Lösungsmittel erwiesen sie sich ziemlich schwer löslich, und wurden sie daraus in kleinen, glänzenden körnigen Kristallgebilden erhalten, deren Schmelz- und Zersetzungspunkt bei ca. 206° lag

0,1526 g Subst. gaben 14 ccm N bei 25° und 753 mm = 10,13 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{12}N_2SO_3$:	Gefunden:
N = 10,6	10,13 %.

β-Naphtylsulfonäthenylamidoxim, $C_{12}H_{12}N_2SO_3$. Aus dem β-Naphtylsulfonacetonitril (Schmelzp. 95°) wurde analog der α-Verbindung das β-Derivat bereitet. Beim Erkalten der alkoholisch-wäßrigen Reaktionsflüssigkeit scheidet sich das Amidoxim in seidenglänzenden filzigen Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren mit Wasser nachgewaschen und dann getrocknet wurden. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt des trocknen Amidoxims wurde bei 170°—175° ermittelt.

0,1393 g Substanz gaben 14 ccm bei 28° und 755 mm = 10,9 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{12}N_2SO_3$:	Gefunden:
N = 10,6	10,9 %.

m-Phenylendisulfondiäthenylamidoxim,

$$C_{10}H_{14}N_4S_2O_6 = C_6H_4\left[SO_2.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NOH\end{matrix}\right]_2.$$

Das aus m-benzoldisulfinsaurem Natrium und 2 Mol. Chloracetonitril gewonnene m-Phenylendisulfonacetonitril (Schmelzp. 163°—164°) wurde mit Hydroxylamin in der üblichen Weise behandelt. Aus der Reaktionsflüssigkeit erhält man dann das

Amidoxim als schwer lösliches weißes Kristallpulver, dessen Zersetzungspunkt sehr hoch zu liegen scheint.

0,1024 g Subst. gaben 15,1 ccm N bei 25° und 754 mm = 16,3 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{14}N_4S_2O_6$:	Gefunden:
N = 16,0	16,3 %.

p-Chlorphenylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_8H_9ClN_2SO_3 = C_6H_4Cl.SO_2CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NOH\end{cases}.$$

Wurde durch Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Chlorphenylsulfonacetonitril (Schmelzp. 169°—170°) erhalten. Das Amidoxim bildet weiße glänzende Blättchen, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen, aber schon früher unter Bräunung sintern.

0,1308 g Subst. gaben 13,1 ccm N bei 24° und 754 mm = 11,13 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_9ClN_2SO_3$:	Gefunden:
N = 11,27	11,13 %.

p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_8H_9BrN_2SO_3 = C_6H_4Br.SO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NOH\end{cases}.$$

Aus dem p-Bromphenylsulfonacetonitril (Schmelzp. 194°) entsteht mittels Hydroxylamin das genannte Amidoxim. Aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit scheidet sich nach Wasserzusatz dasselbe in weißen, glänzenden Kristallblättern ab, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen, vorher aber schon sich bräunen und sintern.

0,1463 g Subst. gaben 12,5 ccm N bei 25° und 754 mm = 9,45 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_9BrN_2SO_3$:	Gefunden:
N = 9,55	9,45 %.

p-Jodphenylsulfonacetonitril, $C_8H_6JNSO_2 = C_6H_4J.SO_2CH_2CN$. Als Ausgangsmaterial diente p-jodbenzolsulfinsaures Salz, das wir in folgender Weise bereiteten. Da die Ottosche Methode, d. h. die Einwirkung von Zinkstaub auf p-Jodbenzolsulfonchlorid Schwierigkeiten bereitete, so haben wir aus dem leicht zugänglichen p-jodbenzolthiosulfonsaurem Kalium die p-Jodbenzolsulfinsäure dargestellt, indem wir das thiosulfonsaure Salz mittels konzentrierter Salzsäure in p-Jod-

benzolsulfinsäure und Schwefel zerlegten und dem Zersetzungsprodukte die Sulfinsäure durch Ausschütteln mittels Äther entzogen. Nach dem Abblasen des Äthers wurde die Sulfinsäure durch Neutralisieren mittels Natriumcarbonat in p-jodbenzolsulfinsaures Natrium verwandelt. Durch Umsetzung dieses Salzes mit Chloracetonitril erhielten wir dann das p-Jodbenzolsulfonacetonitril, das aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in feinen, dünnen Nädelchen vom Schmelzp. 213°—214° erhalten wurde.

Die Analyse bestätigt, daß wir es mit dem gewünschten Nitril zu tun hatten.

0,1717 g Subst. gaben bei 22° und 759 mm 7 ccm N = 4,60 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_6J.NSO_2$:	Gefunden:
N = 4,59	4,6 %.

p-Jodphenylsulfonäthenylamidoxim,

$$C_8H_9J.N_2SO_3 = C_6H_4J.SO_2.CH_2.C\begin{cases}NH_2\\NOH\end{cases},$$

wurde durch Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Jodbenzolsulfonacetonitril erhalten. Es schied sich beim Erkalten der wäßrig-alkoholischen Lösung in Form von weißen Kristallblättern ab, die bei 176° unter Zersetzung schmelzen.

0,1785 g Subst. gaben bei 26° und 761 mm 13,2 ccm N = 8,2 % N.

Berechnet auf die Formel $C_8H_9JN_2SO_3$:	Gefunden:
N = 8,2	8,2 %.

Wir haben gelegentlich der Darstellung des p-Jodbenzolsulfonacetonitrils auch noch eine neue Bereitungsweise für das p-jodbenzolsulfinsaure Kalium aufgefunden. Läßt man nämlich p-Jodbenzolsulfonchlorid auf eine gelinde erwärmte konzentrierte wäßrige K_2S-Lösung einwirken, indem man erst dann wieder eine neue Menge Sulfonchlorid hinzugibt, wenn das eingetragene Chlorid durch Schütteln sowie gelinde Erwärmung sich gelöst hat, so erhält man, wenn auf 1 Mol. K_2S 1 Mol. Chlorid eingetragen ist, eine Lösung von p-jodbenzolthiosulfonsaurem Kalium und Chlorkalium, aus der das erstgenannte Salz allmählich in weißen glänzenden Kristallblättchen sich abscheidet. Man kann nun direkt diese Kaliumsalzlösung, ohne die Abscheidung des thiosulfonsauren Salzes abzuwarten, entschwefeln,

d. h. das in der Lösung befindliche p-jodbenzolthiosulfonsaure Salz in p-jodbenzolsulfinsaures Kalium verwandeln, wenn man zu der genannten Lösung eine konzentrierte wäßrige Cyankaliumlösung gibt. Hierbei scheidet sich sofort ein dicker Kristallbrei von p-jodbenzolsulfinsaurem Kalium ab, der gut abgesaugt wird. Zersetzt man diesen Brei mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man die freie p-Jodbenzolsulfinsäure als weißes kristallinisches Pulver, die durch Neutralisieren mit Na_2CO_3 in das Natriumsalz verwandelt wird. Bei dieser Bereitungsweise der p-Jodbenzolsulfinsäure fanden wir den Schmelzpunkt der genannten Säure bei ca. 160°. Die Säure bräunte sich allerdings schon früher, war aber erst bei dieser Temperatur vollständig geschmolzen. In einer früheren Mitteilung[1]), die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hurdelbrink ausgeführt hat, ist irrtümlicherweise, wahrscheinlich infolge eines Schreibfehlers, der Schmelzpunkt zu 137° angegeben worden, es sollte hier 157° heißen, doch haben weitere Schmelzpunktsbestimmungen uns davon überzeugt, daß der Schmelzpunkt dieser Säure noch einige Grade höher als 157°, nämlich bei 160° liegt.

Daß es sich auch bei diesem Produkte um eine Jodbenzolsulfinsäure handelt und daß CNK entschwefelnd auf das zunächst gebildete Thiosalz gewirkt hat, bestätigt einerseits das Auftreten von Rhodankalium bei dieser Reaktion, andererseits die Umsetzung, die wir mit dem aus der Säure bereiteten Natriumsalze ausführten. Dieses Salz gab mit Monochloracetonitril das oben genannte p-Jodbenzolsulfonacetonitril.

0,1773 g Subst. gaben 7,3 ccm N bei 23° und 744 mm = 4,59 % N.
Für die Formel $C_8H_6JNSO_2$ berechnet sich N = 4,55 %.

Das Nitril wurde in das p-Jodphenylsulfonäthenylamidoxim (Zersetzungspunkt 176°) übergeführt und dieses analysiert.

0,1852 g Subst. gaben 13,5 ccm N bei 25° und 759 mm = 8,2 % N.
Die Formel $C_8H_9JN_2SO_3$ verlangt 8,2 % N.

o-Anisolsulfonacetonitril, $C_9H_9NSO_3 = CH_3O.C_6H_4.SO_2.CH_2.CN$. Aus o-anisolsulfinsaurem Salz, das nach der Gattermannschen Methode aus o-Anisidin bereitet war, wurde durch Umsetzung mit $CH_2Cl.CN$ obiges Nitril gewonnen. Dasselbe bildet zunächst ein braunes Öl, das nach längerem Verreiben mit Eis fest wurde. Aus reinem Alkohol erhält man dann beim Umkristallisieren schöne weiße, glänzende Prismen vom Schmelzp. 84°—85°.

0,1672 g Subst. gaben 10 ccm N bei 28° und 756 mm = 6,53 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_9NSO_3$:	Gefunden:
N = 6,63	6,53 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **65**, 82—90.

Setzt man das Nitril mit Hydroxylamin in der üblichen Weise um, so erhält man das o-Anisolsulfonäthenylamidoxim,

$$C_9H_{12}N_2SO_4 = (CH_3O)C_6H_4SO_2.CH_2.C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NOH\end{matrix}.$$

Dasselbe fällt aus der konzentrierten alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz als weißes kristallinisches Pulver aus. Der Schmelzpunkt des Amidoxims liegt bei 105°.

0,1383 g Subst. gaben 14,7 ccm N bei 26° und 756 mm = 11,7 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{12}N_2SO_4$:	Gefunden:
N = 11,5	11,7 %.

p-Anisolsulfonacetonitril, $C_9H_9NSO_3$. p-Anisolsulfinsaures Natrium, nach der Gattermannschen Methode aus p-Anisidin bereitet, gab mit Monochloracetonitril das p-Anisolsulfonacetonitril, welches nach dem Umkristallisieren aus reinem Alkohol in schönen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhalten wird.

0,1446 g Subst. gaben 9 ccm N bei 28° und 751 mm = 6,75 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_9NSO_3$:	Gefunden:
N = 6,63	6,75 %.

p-Anisolsulfonäthenylamidoxim, $C_9H_{12}N_2SO_4$. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung fällt durch Wasser das Amidoxim erst ölig aus, wird beim Reiben aber fest und liefert nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther feine, sternförmig gruppierte Nädelchen, die bei 116° schmelzen.

0,0629 g Subst. gaben 6,5 ccm N bei 25° und 754 mm = 11,5 % N.

Berechnet auf die Formel $C_9H_{12}N_2SO_4$:	Gefunden:
N = 11,5	11,5 %.

p-Phenetolsulfonacetonitril, $C_{10}H_{11}NSO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2.CH_2.CN$. Das aus p-Phenetidin bereitete p-phenetolsulfinsaure Natrium gab bei der Umsetzung mit Monochloracetonitril das p-Phenetolsulfonacetonitril, das aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser sofort kristallinisch ausgefällt werden kann. Aus reinem Alkohol kristallisiert das Nitril in Nadeln, die bei 140°—141° schmelzen.

0,1446 g Subst. gaben 7,7 ccm N bei 26° und 756 mm = 5,86 % N.

Ber. auf die Formel $C_{10}H_{11}NSO_3$:	Gefunden:
N = 6,2	5,86 %.

p-Phenetolsulfonäthenylamidoxim,

$$C_{10}H_{14}N_2SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_2.CH_2C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NOH\end{matrix},$$

wird aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit beim Reiben mit einem Glasstab sowie vorherigem Verdünnen mit Wasser als

weißes Kristallpulver erhalten. Das Amidoxim schmilzt unter vorangegangener Bräunung bei 175° unter Zersetzung.

0,1352 g Subst. gaben 13,2 ccm N bei 25° und 754 mm = 10,79 % N.

Ber. auf die Formel $C_{10}H_{14}N_2SO_4$: N = 10,85 — Gefunden: 10,79 %.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß weitere Umsetzungen der beschriebenen Amidoxime schon in Angriff genommen worden sind. Ferner wird in Kurzem über die Homologen der arylsulfonierten Acetonitrile berichtet werden, und bitten wir, uns Versuche über den Austausch der Alkalimetalle gegen andere Gruppen in den Alkalisalzen der arylsulfonierten Acetonitrile und Thioacetamide bis auf weiteres überlassen zu wollen. Auch geht unser Streben dahin, die genannten Nitrile event. in polymere Verbindungen überzuführen. Trotzdem in $RSO_2CH_2.CN$ der Wasserstoff der CH_2-Gruppe durch Natrium ersetzbar ist, so scheinen diese Nitrile eine Ausnahme von der von E. v. Meyer erkannten Tatsache zu bilden, da es uns bisher nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Natrium in absolut ätherischer Lösung eine Polymerisation zu erzielen. Es scheinen daher diese Nitrile sich mehr als Analoga des Cyanessigesters zu verhalten, wie dies schon von uns an anderer Stelle betont wurde.

Berichtigung;

von

W. Dessler.

Auf der 45. S. des bekannten Werkes von Hantzsch[1]) wird darauf hingewiesen, daß nach den Versuchen von Beckmann[2]) sich angeblich das l-Menthol bei der Einwirkung von Schwefelsäure in d-Menthol umwandelt.

Dieser Hinweis entspricht wohl kaum den Tatsachen, weil das Drehungsvermögen der Produkte, welche durch Bearbeiten des l-Menthols mit Schwefelsäure entstehen, nach rechts nicht von der Umwandlung desselben in d-Menthol, sondern wahrscheinlich von der Gegenwart des Menthens, welches bekanntlich rechts drehend ist, abhängen wird.

Dorpat, Pharmazeut. Institut 1905.

[1]) Grundriß d. Stereochemie (2. Aufl., Leipzig 1904).

[2]) Ann. Chem. 250, 322 (1889).

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

91. Über das Verhalten von Bernsteinsäureäthylester zu Jodallyl in Gegenwart von Zink. Synthese des γ-Diallylbutyrolaktons und seine Eigenschaften;

von

Alexander Kasansky.

Von Herrn Prof. A. Saytzeff wurde über diese meine Arbeit schon eine vorläufige Mitteilung in der chemischen Abteilung der Russ. Phys.-Chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg gemacht. In letzter Zeit ist es mir gelungen, diese Untersuchung in ihren Grundzügen zu beenden; daher sollen in der vorliegenden Arbeit alle zu diesem Zweck angestellten Versuche beschrieben werden.

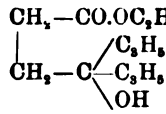
Zur Darstellung des γ-Diallylbutyrolactons wurden beim ersten Versuche 100 g Bernsteinsäureäthylester und 400 g Jodallyl genommen, im Verhältnis von ca. 1 Mol. der ersten Verbindung auf 4. Mol. der zweiten. Das feingekörnte und gut getrocknete Zinn wurde in eine Retorte gebracht, und zu dem Gemische der genannten Verbindungen eine geringe Menge reinen und trocknen Äthyläthers tropfenweise gegeben, wobei die Retorte durch Wasser und Eis gut gekühlt wurde.

Nach 7tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und unter wiederholtem Umrühren wurde der Inhalt der Retorte durch Wasser zerlegt und der Destillation unterworfen. Die im Destillate erhaltene ölige Schicht wurde von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und die letztere unter Hinzufügen von Pottasche mit Äther ausgezogen. Das ausgezogene ölige Produkt wurde mit dem vorher abgsonderten vermischt, der Äther und das bei der Reaktion entstehende Diallyl auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mittels geschmolzener Pottasche getrocknet, um dann der fraktionierten Destillation unterworfen zu werden.

Die erste Fraktion bis 244° bestand hauptsächlich aus Bernsteinsäureäthylester; der Rest destillierte beinahe vollständig in den Grenzen von 244°—270°. Da hierbei bemerkt wurde, daß die Siedetemperatur in den Grenzen von 244° bis 250° und von 250°—270° sehr langsam stieg, so wurden bei der zweiten Destillation diese Fraktionen abgesondert gesammelt. Um einen Anhalt in Betreff der Zusammensetzung dieser Fraktionen zu gewinnen, unterwarf ich sie der Analyse, wobei ich folgende Resultate bekam.

Fraktion 244°—250°.

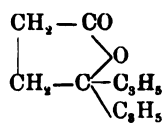
1. 0,2030 g der Substanz gaben 0,5045 g CO_2 und 0,1640 g H_2O.
2. 0,1575 g der Substanz gaben 0,3875 g CO_2 und 0,1230 g H_2O.

Berechnet für  :

	Berechnet	Gefunden: 1.	2.
C	67,92	67,77	67,10 %
H	9,43	8,97	8,67 „ .

Fraktion 250°—270°.

1. 0,1420 g der Substanz gaben 0,3770 g CO_2 und 0,1165 g H_2O.
2. 0,1600 g der Substanz gaben 0,4215 g CO_2 und 0,1290 g H_2O.

Berechnet für  :

	Berechnet	Gefunden: 1.	2.
C	72,28	72,40	71,84 %
H	8,43	9,11	8,95 „ .

Bedenkt man, daß die analysierten Fraktionen in weitliegenden Temperaturgrenzen destillierten, so konnte man auch nicht erwarten, genaue Resultate zu erhalten; trotzdem kann man nach obigen Zahlen mit großer Wahrscheinlichkeit voraussetzen, daß die Fraktion 244°—250° hauptsächlich aus dem Äthylester der γ-Diallyl-γ-oxybuttersäure bestand und die Fraktion 250°—270° aus dem γ-Diallylbutyrolakton. Die weitere Untersuchung der erhaltenen Fraktionen bestätigte diese Vorsetzung.

In der Absicht, aus den erhaltenen Fraktionen die γ-Diallyl-γ-oxybuttersäure in Form irgend eines Salzes darzustellen und dieses dann zu analysieren, bereitete ich mir aus beiden Fraktionen das Barytsalz.

Die Fraktion 244°—250° wurde zuerst in alkoholischer Lösung mit KOH verseift, dann wurde das Kaliumsalz, nach Abdestillieren des Alkohols, durch Schwefelsäure zerlegt und das auf diese Weise gewonnene Lakton mit Äther extrahiert. Nach Verjagen des Äthers blieb ein Öl zurück, in dem einige kleine Kristalle herumschwammen; nach ihrem Schmelzpunkt waren sie Bernsteinsäure. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und mit Barythydrat behandelt, der Überschuß desselben mit CO_2 unter Erwärmen entfernt und schließlich die Lösung des Barytsalzes zur Entfernung der harzigen Substanzen einige Mal mit Äther extrahiert. Die auf diese Weise gereinigte Lösung des Barytsalzes wurde zuerst eingedampft und dann im Exsikkator stehen gelassen. Das Salz schied sich in Form einer Haut ab, löste sich leicht im Wasser und zerlegte sich etwas beim Erwärmen auf 100°, so daß zur Analyse das Salz nur im evakuierten Exsikkator getrocknet wurde.

0,2530 g des Salzes gaben 0,1185 g $BaSO_4$.

	Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_2-C(C_2H_5)_2.OH\\ \vert\\ CH_2-CO.O.\end{matrix}\right\}_2$ Ba:	Gefunden:
Ba	27,24	27,53 %.

Auf gleiche Weise wurde das Barytsalz auch aus der Fraktion 250°—270° erhalten, deren Analyse folgende Resultate gab.

0,2485 g des Salzes gaben 0,1130 g $BaSO_4$.

	Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_2-C(C_2H_5)_2.OH\\ \vert\\ CH_2-CO.O.\end{matrix}\right\}_2$ Ba:	Gefunden:
Ba	27,24	27,28 %.

Hiernach ist wohl zweifellos, daß das erhaltene Salz γ-diallyl-γ-oxybuttersaures Baryum ist. Bei einem zweiten Versuche wurden zur Reaktion 200 g Bernsteinsäureäthylester und 800 g Jodallyl genommen; das Gemisch mit Äther und Zink blieb etwa 1 Monat lang stehen. Die Abscheidung des Produktes dieser Reaktion erfolgte ebenso wie beim ersten Versuche. Außerdem wurde das nach der Verseifung mit Kalilauge und Zerlegung durch Schwefelsäure erhaltene Produkt noch weiterer Reinigung von Bernsteinsäure unterworfen. Zu diesem Zweck wurde das ausgeschiedene Öl in Wasser ge-

löst und unter Erwärmen mit Na_2CO_3 gesättigt, um die Bernsteinsäure in ihr Natriumsalz überzuführen. Sodann wurde das Lakton durch Äther extrahiert und der Äther verjagt. In diesem Falle wurde das γ-Diallybutyrolakton in einer viel größeren Ausbeute erhalten, als zuvor, und seine Hauptmenge destillierte zwischen 260° und 264°. Bei wiederholter Destillation ging der größte Teil der Flüssigkeit zwischen 260° u. 263° über. Diese Fraktion wurde einige Zeit im evakuierten Exsikkator gehalten und bei der Analyse gab sie folgende Resultate.

1. 0,1475 g der Substanz gaben 0,3895 g CO_2 und 0,1140 g H_2O.
2. 0,1660 g der Substanz gaben 0,4380 g CO_2 und 0,1270 g H_2O.

Berechnet für $CH_2-C(C_3H_5)_2$ / $CH_2-CO.O$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	72,28	72,02	71,95 %
H	8,43	8,58	8,50 „.

Dieses Lakton ist eine dicke Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol, Äther und auch in Wasser. Sein Siedepunkt (korrig.) liegt bei 266°—267°. Durch Einwirkung von Alkalien und Erdalkalien liefert es Salze der γ-Diallyl-γ-oxybuttersäure. Außer dem oben beschriebenen Baryumsalze wurde noch das Calciumsalz durch Sättigen der wäßrigen Lösung des Laktons mit $Ca(OH)_2$ dargestellt. Nach Entfernung des Wassers aus der Lösung dieses Salzes wurde es als gummiartige Masse erhalten, die nach vollständigem Austrocknen im Exsikkator sich leicht zu einem Pulver zerreiben ließ.

0,1750 g des Salzes gaben 0,0580 g $CaSO_4$.

Ber. für $\{CH_2-C(C_3H_5)_2.OH / CH_2-CO.O\}_2$ Ca:		Gefunden:
Ca	9,85	9,74 %.

Das Silbersalz war nicht in reinem Zustande zu erhalten, da sich bei der Fällung der wäßrigen Lösung des Calciumsalzes durch $AgNO_3$ ein sich sehr schnell schwarz färbender Niederschlag bildete.

Die weitere Untersuchung des erhaltenen Laktons betraf sein Verhalten zu Brom, Jodwasserstoff und Kaliumpermanganat.

Die Reaktion mit Brom wurde unternommen in der Absicht, den Grad des Ungesättigtseins des Laktons zu bestimmen.

Auf 5 g Lakton wurden 10 g Brom genommen, d. h. auf ein Molekül des ersten etwas mehr als 4 Atome Brom. Das Lakton wurde mit einem gleichen Volumen CCl_4 verdünnt und in einen Kolben gebracht, welcher mit Scheidetrichter versehen und durch Eiswasser gekühlt wurde; das Brom, im Scheidetrichter abgewogen, war gleichfalls mit einer geringen Menge CCl_4 gemischt. Beim ersten Hinzugießen von Brom zum Lakton fand eine ziemlich energische Reaktion statt, unter Entfärbung des Broms, zuletzt wurde die Reaktion sehr gering und das Produkt der Reaktion nahm eine rotbraune Färbung an.

Der Inhalt des Kolbens wurde in eine Glasschale gegossen und zur Entfernung des überschüssigen Broms und des CCl_4 stehen gelassen. Nach einiger Zeit war eine Kristallisation bemerkbar; als der größte Teil des Produktes ausgeschieden war, wurden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt. Das so entstandene Bromür schied sich aus alkoholischer Lösung in Form schneeweißer, dünner und langer rechtwinkliger Täfelchen ab, die an einem Ende zugespitzt und stark lichtbrechend waren; es schmolz bei 125°—127°, wobei es sich anscheinend ein wenig zersetzte.

0,1695 g des Bromürs gaben 0,2615 g AgBr.

Berechnet für $\begin{matrix} CH_2—C(C_3H_5Br_2)_2 \\ \vert \quad\quad \diagdown \\ CH_2—CO.O \end{matrix}$:		Gefunden:
Br	65,84	65,65 %

Aus dieser Analyse ist ersichtlich, daß das Lakton 4 Atome Brom bindet, daß also darin zwei doppelte Kohlenstoffbindungen anzunehmen sind.

Reaktion mit Jodwasserstoff. Mit der Absicht, das Lakton in die γ-Diallyl-γ-Jodbuttersäure überzuführen, wurde dasselbe zuerst mit gasförmigem Jodwasserstoff behandelt, sodann wurde die erhaltene Jodverbindung der Reduktion unterworfen.

15 g Lakton wurden unter Abkühlung mit Jodwasserstoffgas gesättigt. Es resultierte eine dicke, rotbraune Flüssigkeit, beinahe unlöslich in Wasser und nicht fähig zu kristallisieren.

Um diese Jodsäure zu entfärben, wurde sie mit wäßriger Schwefligsäure und dann zur Entfernung von deren Überschuß mit Wasser ausgewaschen. Endlich wurde die Jodsäure durch ein trockenes Filter filtriert, längere Zeit im Exsikkator getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,3900 g der Jodsäure gaben 0,3005 g AgJ.

Berechnet für $\begin{matrix}CH_2-C(C_2H_5)_2J\\ \vert\\ CH_2-CO.OH\end{matrix}$:		Gefunden:
J	43,19	41,64 %.

Der geringere Jodgehalt rührt wahrscheinlich von der ungenügenden Trockenheit der Jodsäure her, vielleicht auch von einer Zerlegung der Säure durch Wasser.

Die Reduktion der Jodsäure führte man in alkoholischer Lösung mit 3 prozent. Natriumamalgam in einem Kolben mit Trichter und Hahn aus; im letzteren befand sich verdünnte Schwefelsäure, welche zur Erhaltung der sauren Reaktion während des Versuches diente. Nach Beendigung der Reduktion wurde der Inhalt des Kolbens vom Quecksilber abgegossen in einen anderen Kolben, mit Wasser gemischt, stark angesäuert und der Destillation unterworfen. Ins Destillat gingen zusammen mit dem Wasser auch ölige Tropfen über, welche bei Zunahme des überdestillierten Wassers sich immer mehr in demselben auflösten.

Die durch Reduktion erhaltene Säure wurde aus der wäßrigen Lösung durch Äther extrahiert, der Äther verjagt und die erhaltene Flüssigkeit über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Der größte Teil der Flüssigkeit destillierte bei 264°—267°.

1. 0,1930 g der Substanz gaben 0,5055 g CO_2 und 0,1700 g H_2O.
2. 0,1445 g der Substanz gaben 0,3750 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

Ber. für $\begin{matrix}CH_2-CH(C_3H_5)_2\\ \vert\\ CH_2-COOH\end{matrix}$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	71,42	71,43	70,78 %
H	9,52	9,78	9,49 „.

Zur Bestätigung der Zusammensetzung der entstandenen Säure wurde das Natrium- und Silbersalz dargestellt. Das Natriumsalz, durch Sättigung der alkoholischen Lösung der

Säure mit Na_2CO_3 dargestellt, gab nach dem Trocknen bei 100° folgendes Resultat:

0,1950 g des Salzes gaben 0,0710 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2Na$:	Gefunden:
Na	12,10	11,79 %.

Das Silbersalz, aus dem Natriumsalz durch Fällung mit $AgNO_3$ gewonnen, ergab nach dem Trocknen im Exsikkator folgendes:

0,2505 g des Salzes gaben 0,1010 g Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	39,92	40,31 %.

Um den Grad des Ungesättigtseins der γ-Diallylbuttersäure festzustellen, wurden 4 g der Säure und 8 g Brom (also 4 Atome Brom auf 1 Mol. der ersteren) genommen. Die Reaktion selbst wurde ebenso ausgeführt, wie im Falle der Bromierung des Laktons. Das Bromür stellt eine dicke rotbraune Flüssigkeit dar, die im trockenen Zustande rauchte und Bromwasserstoff ausgab. Daher wurde es mit Wasser ausgewaschen und nach Entfernung desselben im Exsikkator über H_2SO_4 und CaO getrocknet. Die Analyse des Bromürs wurde zweimal ausgeführt: gleich nach seiner Bereitung und dann nach längerem Aufbewahren im Exsikkator, als es beinahe nicht mehr rauchte.

1. 0,2005 g des Bromürs gaben 0,3015 g AgBr.
2. 0,3055 g des Bromürs gaben 0,4160 g AgBr.

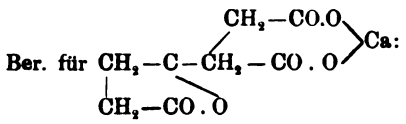
	Berechnet für $CH_2-CH(C_3H_5Br_2)_2$ | CH_2-COOH	Berechnet für $CH_2-CH(C_3H_5Br_2)-C_3H_5Br$ | $CH_2-CO.O$	Gefunden: 1.	2.
Br	65,57	58,96	63,98	57,94 %.

Die Resultate der Analyse zeigen, daß zuerst, aller Wahrscheinlichkeit nach, sich eine Verbindung mit 4 Atomen Brom bildet, welche beim Aufbewahren 1 Mol. HBr auf Kosten des Hydroxylwasserstoffs und 1 Atom Brom verliert und somit eine Tribromlaktonverbindung bildet. Jedoch ist diese Vermutung noch nicht streng bewiesen.

Die Oxydation des γ-Diallylbutyrolakton, wurde durch Kaliumpermanganat ausgeführt. Zur Oxydation wurden 6 g Lakton und 16 g Kaliumpermanganat genommen, also

auf 1 Mol. des Laktons 4 Atome Sauerstoff. Die Oxydation wurde unter Abkühlung ausgeführt, wobei die Lösung des Oxydationsmittels tropfenweise und unter Umschütteln dem Lakton hinzugefügt wurde. Die Entfärbung des Chamäleons geschah momentan, selbst bis zur Beendigung der Reaktion. Die zuvor erwärmte wäßrige Lösung wurde dann von den Manganperoxyden abfiltriert und letztere sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen, die vereinigten Filtrate stark konzentriert, mit H_2SO_4 angesäuert und einige Mal mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde eine dicke Flüssigkeit erhalten, die man durch Sättigen mit $CaCO_3$ in das Calciumsalz verwandelte. Die Lösung dieses Salzes wurde zuerst auf dem Wasserbade eingedampft, nachher im Exsikkator stehen gelassen. Die Analyse des so getrockneten Calciumsalzes gab folgendes Resultat.

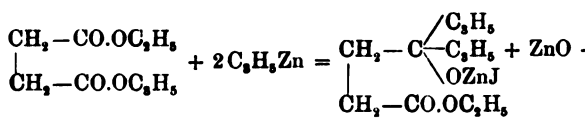
0,2260 g des Salzes gaben 0,1290 g $CaSO_4$.



Hiernach kann man annehmen, daß durch die Oxydation eine Spaltung an Stelle der doppelten Kohlenstoffbindungen in beiden Allylradikalen des Laktons erfolgte unter Bildung einer zweibasischen Laktonsäure.

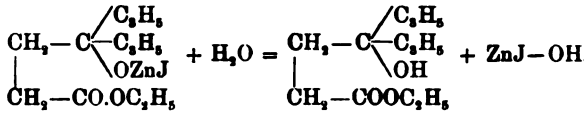
Eine genauere Untersuchung dieser letzteren soll später vorgenommen werden.

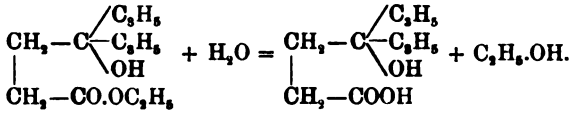
Nach obigen Versuchen schließen wir, daß die Reaktion zwischen Bernsteinsäureäthylester und Jodallylzink vollständig analog der Einwirkung des letzteren auf Oxalsäureäthylester verläuft:

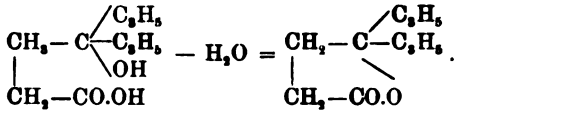


Bei der Zersetzung der jodzinkorganischen Verbindung erfolgt ein Ersatz von ZnJ durch Wasserstoff und parallel

damit eine geringere oder größere Verseifung des Esters unter Bildung von γ-Diallylbutyrolakton.

1. 

2. 

3. 

Trotz dem analogen Gange der Reaktion war die Ausbeute hierbei viel geringer, als die an Diallyloxalsäureäthylester bei der Reaktion von Jodallylzink auf Oxalsäureäthylester.

Zur Zeit ist meinerseits schon die Untersuchung der Wechselwirkung von Jodallylzink und Azelaïnsäurester aufgenommen und gleichfalls habe ich die Absicht, analoge Versuche mit anderen Salzen zweibasischer Säuren auszuführen, welche Versuche ich mir vorbehalten möchte.

92. Über Allylmethylisobutylcarbinol;

von

Dimitrius Marko.

Bis jetzt sind von den vier theoretisch möglichen Allylmethylbutylcarbinolen nur folgende drei Isomere dargestellt worden: mit tertiärem Butylradikal von A. Gnedin[1]) und mit normalem und sekundärem von C. Talieff.[2]) Da die Kenntnis des vierten Carbinols ein gewisses Interesse wegen Vergleiches seiner Eigenschaften mit denen der übrigen beansprucht, so unternahm ich auf Vorschlag des Herrn Prof. A. Saytzeff die Darstellung des Allymethylisobutylcarbinols.

Zur Synthese des erwähnten Alkohols nahm man in Reaktion 100 g Methylisobutylketon vom Siedep. 114°, 336 g Jodallyl (somit auf 1 Mol. des Ketons 1,5 Mol. Jodallyl) und ein Zehntel der Volumenmenge trocknen Äthers. Dieses Gemisch wurde unter Abkühlung tropfenweise auf feingekörntes Zink in einer Retorte gegossen. Am nächsten Tage wurde das Produkt durch Wasser zerlegt und der Destillation unterworfen, zuerst auf dem Wasserbade, um den Äther und das entstandene Diallyl zu entfernen, sodann auf dem Sandbade und so lange, als in das Destillat noch ölige Tropfen übergingen. Die ölige Schicht wurde von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und fraktioniert. Dabei wurden folgende Fraktionen gewonnen:

	bis	105°	14 g
von	105°	„ 135°	8 g
„	135°	„ 160°	11 g
„	160°	„ 171°	13 g
„	171°	„ 175°	24 g.

Aus den über entwässertem Baryt getrockneten Fraktionen, 135°—160°, 160°—171°, 171°—175°, wurden beim Destillieren über Natrium endgültig folgende Anteile gewonnen:

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 104.
[2]) Das. [2] 64, 555.

von	135° bis 160°	10 g
„	160° „ 172°	14 g
„	172° „ 175°	22 g.

Die letzte Fraktion von 172°—175° siedete unter folgenden Bedingungen: Die Quecksilbersäule des Thermometers befand sich bis 120° im Dampf, die Außentemperatur betrug 70° und der Atmosphärendruck bei 0° 765,1 mm.

Analyse dieser Fraktion:

1. 0,129 g des Produkts gaben 0,3597 g CO_2 und 0,1495 g H_2O.
2. 0,158 g des Produkts gaben 0,44 g CO_2 und 0,181 g H_2O.

	Ausgerechnet für $C_9H_{18}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,05	76,04	75,94 %
H	12,67	12,87	12,72 „.

Diese Analysen beweisen, daß die letzte Fraktion aus reinem Allylmethylisobutylcarbinol besteht, welches unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen zu 15,5 % der theoretischen Menge erhalten war.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, welche im Sprengelschen Pyknometer ausgeführt wurde, gab für dies Carbinol folgende Werte:

Gewicht des Wassers bei 0°	4,7001
„ „ „ „ 20°	4,7040
„ „ Alkohols „ 20°	3,9350
„ „ „ „ 30°	3,8925
Spez. Gew. des Alkohols bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen	0,83545
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ 20° „	0,83652
„ „ „ „ „ 30° „ „ „ 0° „	0,82682
„ „ „ „ „ 30° „ „ „ 20° „	0,82748.

Das Allylmethylisobutylcarbinol stellt eine farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch und brennendem Geschmack dar, welche sich in Wasser nicht, leicht in Alkohol und Äther löst; sie bleibt beim Abkühlen auf — 25° flüssig. Wird die Siedetemperatur für dasselbe unter den angeführten Fraktionsbedingungen zu 173° angenommen und für diese die Korrektion angebracht, so resultiert als korrigierter Siedepunkt für das Carbinol 173,7°. Der Ausdehnungskoëffizient α, nach der Formel

$$\alpha_{t\,\frac{+t_1}{2}} = \frac{d + d_1}{t_1 - t}$$

ausgerechnet, ist 0,000913.

Der Essigsäureester des Allylmethylisobutylcarbinols wurde durch Erhitzen von 5 g Alkohol mit einem kleinen Überschuß Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 100° erhalten. Nach 20stündigem Erhitzen wurde der erhaltene Essigsäureester mit Wasser und einer verdünnten Alkalilösung ausgewaschen und dann einige Zeit im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure stehen gelassen.

Analyse dieses Esters:

0,1495 g des Produkts gaben 0,397 g CO_2 und 0,1495 g H_2O.

	Ausgerechnet für $\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!C.OCOCH_3$:	Gefunden:
C	71,74	72,42 %
H	10,87	11,11 „.

Bei der Bestimmung der Acetylgruppen wurde folgendes Resultat erhalten:

0,2020 g des Esters erforderten zur Verseifung 0,0557615 g Kalihydrat.

	Ausgerechnet:	Gefunden:
CH_3CO	23,37	21,19 %.

Aus obigen Zahlen ist ersichtlich, daß der Essigsäureester noch etwas Carbinol als Beimischung enthält.

Oxydation des Carbinols. Um die ihm entsprechende Äthylenmilchsäure darzustellen, wurde das Carbinol durch Kaliumpermanganat oxydiert. Zur Oxydation wurden 16 g Allylmethylisobutylcarbinol und 47 g Kaliumpermanganat genommen, so daß 1 Mol. Alkohol 4 Atome Sauerstoff entsprachen. Die Oxydation wurde mit einer 3prozent. wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat ausgeführt, welche unter Umschütteln in kleinen Portionen zu dem mit kleinen Mengen Eiswasser gemischten Carbinol zugegeben wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt erwärmt, durch Filtration die abgeschiedenen Oxyde des Mangans getrennt und letztere mit heißem Wasser gehörig ausgewaschen. Das Filtrat wurde durch H_2SO_4 neutralisiert (wobei man den Überschuß von H_2SO_4 durch K_2CO_3 bis zur schwach alkalischen Reaktion entfernte) und bis zur Trockne auf dem Wasserbade abgedampft. Aus dem Rückstande wurde zuerst das Glycerin — eine Dihydroxylverbindung des Allylmethylisobutylcarbinols

— durch Äther extrahiert, welches sich zugleich neben der Säure bei der Oxydation gebildet hatte, und da es in einer zur Analyse genügenden Quantität erhalten wurde, nach dem Trocknen im Exsikkator analysiert:

1. 0,1400 g des Produktes gaben 0,315 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.
2. 0,1645 g des Produktes gaben 0,369 g CO_2 und 0,1660 g H_2O.

	Berechnet für $CH_3 \diagdown C.OH—CH_2—CH.OH—CH_2OH$: $C_4H_9 \diagup$	Gefunden: 1.	2.
C	61,36	61,36	61,17 %
H	11,36	11,15	11,22 „.

Das Glycerin stellt eine sirupartige nichtkristallisierende Masse dar, löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Essigsäureester des Glycerins. Um die Dreiatomigkeit des Glycerins zu beweisen, wurde sein Essigsäureester dargestellt, zu welchem Zwecke 1 g Glycerin in einem zugeschmolzenen Rohre mit 3 g Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt wurde. Nach 18stündigem Erhitzen wurde der Rohrinhalt auf dem Wasserbade zur Entfernung von Essigsäure und überschüssigem Essigsäureanhydrid eingedampft und der Rückstand im Exsikkator über Ätzkalk getrocknet.

Analyse des Essigsäureesters:

0,1455 g Ester gaben 0,3200 g CO_2 und 0,1160 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{17}(OCOCH_3)_3$:	$C_9H_{17}OH(OCOCH_3)_2$:	$C_9H_{16}(OCOCH_3)_2$:	Gefunden:
C	59,6	60,00	64,46 %	59,98
H	8,6	9,23	9,09 „.	8,85 %.

Bei der Bestimmung der Acetylgruppen wurde folgendes Resultat erhalten:

0,3260 g Ester erforderten zur Verseifung 0,16155 g KOH.

Berechnet für $C_9H_{17}(OCOCH_3)_3$:	$C_9H_{17}OH(OCOCH_3)_2$:	$C_9N_{16}(OCOCH_3)_2$:	Gefunden:
42,71	33,08	35,53 %.	CH_3CO 38,05 %.

Aus den angeführten Analysenresultaten kann man schließen, daß sich unter den obigen Versuchsbedingungen

der Triacetylester, dem der Diacetylester des Glycerins und Diacetylesters des ungesättigten Glycols beigemengt war, gebildet hatte.

Der nach dem Extrahieren des Glycerins durch Äther verbliebene Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Säuren mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden die Säuren mit einer kleinen Menge Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt, um die flüchtigen Fettsäuren zu beseitigen. Aus der zurückgebliebenen β-Methylisobutyläthylenmilchsäure wurden folgende Salze dargestellt.

Das Calciumsalz, durch Sättigung der freien Säure mit Calciumkarbonat erhalten, scheidet sich beim Abdampfen der wäßrigen Lösung oder beim langsamen Verdunsten im Exsikkator, auf der Oberfläche in der Form von Häutchen aus. Das Salz ist in Alkohol besonders beim Erwärmen leicht löslich und scheidet sich daraus in Form kleiner unregelmäßig gebildeter Blättchen aus. Das auf diese Weise erhaltene Salz wurde anfangs im Exsikkator und dann bei 100° getrocknet.

0,3865 g des Salzes gaben 0,1460 g $CaSO_4$.

	Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COO\Big\}_2 Ca$:	Gefunden:
Ca	11,17	11,11 %.

Das Silbersalz wurde aus dem Calciumsalz durch Fällung der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat erhalten; es scheidet sich in Form kleiner Sphärokristalle radialer Struktur ab. Zur Analyse wurde das Salz im Exsikkator getrocknet.

0,3245 g des Salzes gaben 0,1312 g Ag.

	Ber. für $\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\rangle C.OH-CH_2-COOAg$:	Gefunden:
Ag	40,44	40,43 %.

Das Zinksalz wird durch Sättigung der wäßrigen Lösung der freien Säure mit Zinkkarbonat erhalten und kristallisiert dem Silbersalze ähnlich. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes zeigte, daß hier, aller Wahrscheinlichkeit nach, neben dem neutralen sich auch kleine Mengen eines basischen Salzes gebildet haben.

0,1370 g des Salzes gaben 0,0299 g ZnO.

Ber. für $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\rangle C.OH-CH_2-COO\Big\}_2$ Zn: Gefunden:

Zn 16,97 17,51 %.

Die freie β-Methylisobutyläthylenmilchsäure wurde in vollkommen reinem Zustande aus dem durch Kristallisation gereinigten Silbersalz gewonnen, durch Zerlegung desselben mit H_2SO_4 und Extrahieren mit Äther. Sie ist ein dicker Sirup, löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Bei der Zusammenstellung der Siedepunkte und der spezifischen Gewichte der vier isomeren Allylmethylbutylcarbinole zu einer Tabelle

Allylmethylbutyl-carbinol mit	Siedep. bei 760 mm	Spez. Gew. bei 20° im Vergleich zu Wasser bei 0°	Spez. Gew. bei 20° im Vergleich zu Wasser bei 0°
Normalem Butyl	179,1°	0,84412	0,84497
Iso-Butyl	173,7°	0,83545	0,83652
Sekundärem Butyl	174,9°	0,85438	0,85526
Tertiärem Butyl	168,4°	0,85535	0,85639

wird man bemerken, daß hier nicht die Regelmäßigkeiten der Siedepunkte und spezifischen Gewichte zu beobachten sind, welche sich sonst bei den Butylalkoholen zeigen.

Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren;

von

B. Holmberg.

Auf Veranlassung von Prof. Lovén habe ich im Herbste 1902 eine Untersuchung über xanthogensubstituierte Fettsäuren begonnen, die indessen bald auch andere schwefelhaltige Kohlensäurederivate umfaßte. Freilich bin ich mit der Untersuchung noch nicht fertig, aber im vorigen Sommer ist eine Abhandlung[1]) erschienen, deren Verfasser größtenteils auf dasselbe Gebiet gekommen ist.[2]) Ich habe mich darum entschlossen, einige meiner Resultate zu publizieren, teils um mir mein Recht zur Fortsetzung der Untersuchung zu wahren, teils um Biilmanns Resultate zu ergänzen oder zu berichtigen.

Von den gebrauchten Analysenmethoden ist wenig zu sagen. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen sind durch Verbrennung in mit gleich langen Schichten von Kupferoxyd und Bleichromat beschickten Röhren ausgeführt; die Substanz wurde immer mit fein pulverisiertem Bleichromat gemischt. Stickstoffbestimmungen sind in üblicher Weise gemacht, und Schwefelbestimmungen wie immer am hiesigen Institute durch Verbrennung nach Klasons Methode im Nitrosestrom ausgeführt.

Um eine einheitliche Benennungsweise dieser Körper zu erhalten, habe ich sie als Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit Alkoholsäuren aufgefaßt. „Sulf-“ bezeichnet bei Kohlenstoff doppelt, „thio-“ einfach gebundenen Schwefel. Um z. B. die zwei isomeren Säuren $C_2H_5O.CS.SCH_2COOH$ und $C_2H_5S.CS.OCH_2COOH$ zu bezeichnen, nenne ich diese Äthylthiosulfcarbonglykolsäure, jene Äthylsulfthiocarbonglykolsäure. Das heißt, die Ordnung der Silben sulf- und

[1]) Biilmann: Studier over organiske Svovlforbindelser. Dissertat. Köbenhavn 1904.

[2]) Siehe auch: Tröger und Volkmer: Über die Einwirkung von äthylxanthogensaurem Kalium auf monochlorsubstituierte Fettsäuren, sowie Fettsäurederivate, Dies. Journ. [2] 70, 442.

thio- entspricht dem Platze des Schwefels in der Formel. Wenn alle Sauerstoffatome der Kohlensäure durch Schwefel ersetzt sind, werden die Derivate kurzweg als „Trithio-" bezeichnet. Auch bei den Xanthogensäurederivaten ist eine einfachere Nomenklatur gebraucht.

Äthylxanthogenameisensäureäthylester.

Dieser Ester, $C_2H_5O.CS.S.CO.OC_2H_5$, kann als Xanthogenameisensäureester aufgefaßt werden, aber man kann ihn auch als Ester einer Sulfthiodikohlensäure ansehen. — Früher hat Welde[1]) versucht, diesen Ester darzustellen durch Zutröpfeln von Chlorkohlensäureäthylester zu einem Gemische von pulverisiertem Kaliumxanthogenat mit Alkohol. Die Reaktion ist dabei so heftig vor sich gegangen, daß er Rückflußkühler anwenden mußte, damit der Alkohol nicht wegdestillierte. Als Reaktionsprodukte erhielt er keineswegs den erwünschten Ester, sondern symmetrischen Disulfthiodikohlensäurediäthylester, nebst äthylkohlensaurem Kali nach der Gleichung:

$$2C_2H_5OCOCl + 3KSCSOC_2H_5 = 2KCl + C_2H_5OCOOK + 2(C_2H_5O.CS)_2 : S.$$

Später haben Wheeler und Dustin[2]) Weldes Versuch nachgemacht. Sie beschreiben aber ihren Versuch sehr knapp: „When 55 grams of potassium xanthate and 37 grams of ethyl chlorocarbonate were allowed to react — —" usw. Wahrscheinlich haben sie kein Lösungsmittel verwendet; denn die Reaktion ist von Kohlensäureentwicklung begleitet, und als Reaktionsprodukte erhielten sie nur die verschiedensten Zersetzungsprodukte. Nicht einmal Weldes Ester haben sie isolieren können.

Indessen ist es ganz leicht, aus denselben Substanzen den Xanthogenameisensäureester zu erhalten, wenn man nur für gute Kühlung sorgt. 31 g Kaliumxanthogenat wurden in ca. 50 g Wasser gelöst und mit 20 g Chlorkohlensäureäthylester geschüttelt. Die Reaktion begann sogleich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die durch Kühlung mit Eis beseitigt wurde. Wenn der Geruch von Chlorkohlensäureäther möglichst vollständig verschwunden war, wurde das auf dem Boden des

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 44.

[2]) Amer. Chem. Journ. 24, 443.

Kolbens gesammelte Öl abgeschieden und nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum destilliert. $K_{50} = 149^0$ und $K_{18} = 133^0$. Als Rückstand in dem Fraktionierkolben wurden einige schön gelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche Kristalle erhalten: wahrscheinlich Weldes Ester. Das durch Destillation gereinigte Produkt ist ein hellgelbes Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. $D_4^{20} = 1{,}180$. — $N_{Na} = 1{,}527$ bei Zimmertemperatur. Die Formel $C_6H_{10}O_3S_2$ ist durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen, und die oben angeführte Konstitution wird durch die Synthese bewiesen.

0,1543 g Substanz gaben 0,2118 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.
0,1082 g Substanz gaben 0,1474 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.
0,1199 g Substanz gaben 0,2864 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	37,08	37,43	37,15 %
H	5,20	5,44	5,44 „
S	33,00	—	32,80 „.

Molekulgewichtsbestimmungen in Essigsäure:

Essigsäure 11,77 g — Subst.: 0,0913 g — Depr.: 0,134° — Mol.-Gew. gef. 226 — Ber. 194,2.
„ 11,77 g — Subst: 0,2839 g — Depr.: 0,435° — Mol.-Gew. gef. 216 — Ber. 194,2.
„ 11,82 g — Subst.: 0,1894 g — Depr.: 0,348° — Mol.-Gew. gef. 180 — Ber. 194,2.

Um von dieser Verbindung zu Weldes Ester zu kommen, habe ich in Alkohol gelösten Ester mit pulverisiertem Kaliumxanthogenat auf siedendem Wasserbade erhitzt, aber ohne erfreuliche Resultate zu erhalten.

Äthylxanthogenessigsäure.
(Äthylsulfthiocarbonglykolsäure.)

Diese Säure wird durch Wechselwirkung von Kaliumäthylxanthogenat und monochloressigsaurem Kali oder Natron dargestellt. 19 g (= $^1/_5$ Mol.) Monochloressigsäure werden in Wasser gelöst und, nach Neutralisieren mit Pottasche oder Soda, mit 32 g (= $^1/_5$ Mol.) Kaliumxanthogenat, in Wasser gelöst oder besser in fester Form, versetzt. Die Reaktion beginnt sogleich und ist von erheblicher Wärmeentwicklung begleitet. Um Zersetzung der Xanthogenessigsäure zu verhindern,

wird das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser gut gekühlt. Wird das Xanthogenat in fester Form zugesetzt, so ist seine große Lösungswärme ausreichend, um wenigstens anfangs die Temperatur niedrig zu halten. Sobald die Reaktion zu Ende gegangen ist, was höchstens einige Stunden dauert, wird die Xanthogenessigsäure mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure gefällt, wobei sie in der Form eines von Beimengungen gelb gefärbten Öls erhalten wird. Bei der ersten Synthese wurde das Öl abgeschieden und in den Exsikkator über Schwefelsäure gebracht. Nach einigen Tagen war es vollständig zu schwach gelblichen, verfilzten Nadeln erstarrt. Bei nachfolgenden Synthesen wurde immer mit einigen fertigen Kristallen geimpft, wodurch die Säure nur vorübergehend als Öl abgeschieden wurde, nach einigen Stunden aber zu weißen, zusammenhängenden, prismatischen Nadeln erstarrt war. Ausbeute von roher, aber weißer und beinahe völlig reiner Säure 95 %—98 % der Theorie.

Die Säure wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Da sie aber unter Wasser schon bei etwa 30° schmilzt unter Bildung einer flüssigen Lösung von Wasser in Säure, ist es nicht bequem, größere Quantitäten in dieser Weise zu reinigen. In Chloroform leicht, in Petroleumäther sehr schwer löslich, wird sie am schnellsten gereinigt durch Lösen in Chloroform, worüber Petroleumäther vorsichtig gelagert wird. Wenn der Petroleumäther so in das Chloroform hineindiffundiert, erhält man die Säure in farblosen, schräg abgeschnittenen Prismen kristallisiert, die mehrere Zentimeter groß werden können. In bedeutend dünneren, zuweilen fast nadelförmigen, aber langen Prismen kristallisiert die Säure aus Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Aceton. Schmelzp. 57,5°—58°.

0,2197 g Substanz gaben 0,2657 g CO_2 und 0,0971 g H_2O.
0,2391 g Substanz gaben 0,2953 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.
0,1545 g Substanz gaben 0,4003 g $BaSO_4$.
0,1226 g Substanz gaben 0,3159 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	33,30	32,98	33,68 %
H	4,47	4,90	4,70 „
S	35,58	35,57	35,38 „.

Molekulgewichtsbestimmungen in Essigsäure:

Essigsäure 9,74 g — Subst.: 0,0441 g — Depr.: 0,101° — Mol.-Gew. gef. 174,8 — Ber. 180,2.
„ 12,12 g — Subst.: 0,0231 g — Depr.: 0,044° — Mol.-Gew. gef. 168,9 — Ber. 180,2.
„ 12,12 g — Subst.: 0,0644 g — Depr.: 0,120° — Mol.-Gew. gef. 172,7 — Ber. 180,2.
„ 16,68 g — Subst.: 0,1595 g — Depr.: 0,221° — Mol.-Gew. gef. 168,8 — Ber. 180,2.

Beim Titrieren mit 0,1078 n-Natronlauge verbrauchten:

0,2068 g Subst.: 10,70 cm³ Natron. — Äquiv.-Gew. gef. 179,3. — Ber. 180,2
0,3938 „ „ 20,41 „ „ „ „ „ 179,0. „ „
0,4390 „ „ 22,63 „ „ „ „ „ 180,0. „ „

Die Löslichkeit der Säure in Wasser wurde durch Titrieren mit 0,0982 n-Natronlauge auf abgemessenen Volumen bei konstanter Temperatur gesättigter Lösungen bestimmt.

Temp.: + 3,0°. — Lösung 25,0 cm³. — Natron 11,14 cm³. — g-Säure im Liter gelöst: 8,069. — Normalität 0,0448.
„ + 20,0°. — Lösung 25,0 cm³. — Natron 20,05 cm³. — g-Säure im Liter gelöst: 14,19. — Normalität 0,0787.
„ + 20,0°. — Lösung 25,0 cm³. — Natron 20,01 cm³. — g-Säure im Liter gelöst: 14,16. — Normalität 0,0786.

Bestimmungen vom Leitvermögen für Elektrizität wurden nach Kohlrauschs Methode ausgeführt. Die Messungen sind bei 25,0° gemacht. Die Konzentration der Säure wurde durch Titrieren mit 0,1067 n-Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator bestimmt. Der Kapazität des Elektrodengefäßes wurde mit $^1/_{50}$ n-Chlorkaliumlösung, spez. Leitvermögen bei + 25,0° = 0,002768, bestimmt. In der Tabelle bedeutet v die Verdünnung in Liter, μ das molekulare Leitvermögen, m $\left(= \frac{\mu}{\mu_\infty}\right)$ der Dissoziationsgrad und K der Affinitätskoëffizient: $K = 100 \frac{m^2}{v(1-m)}$. Für das Leitvermögen des Wassers, $1{,}3 \cdot 10^{-6}$, ist nicht korrigiert. $\mu_\infty = 378$.

v	μ	$100\,m$	K
15,87	36,19	9,57	0,0638
31,82	50,63	13,4	651
63,96	69,63	18,4	649
128,9	94,98	25,1	653
260,4	126,8	33,5	648
527,4	165,9	43,9	651
1071	210,1	55,6	650

$K = 0{,}0649$.

Das Kaliumsalz, $KOCOCH_2S.CS.OC_2H_5$, wird durch Neutralisieren der Säure mit Pottasche dargestellt. Wird eine Wasserlösung davon in den Exsikkator gestellt, so erhält man das Salz als weiße Effloreszenz, die nadelförmige, farblose Prismen einschließt. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Es ist in Alkohol löslich und wird daraus von Äther als feinkristallinischer, weißer Niederschlag gefällt.

0,2086 g Substanz gaben 0,0832 g K_2SO_4.
0,1968 g Substanz gaben 0,0783 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:	
K	17,93	17,91	17,87 %

Das Natriumsalz wird ebenso wie das Kaliumsalz dargestellt. Wird auch durch Fällung mit Äther aus Alkohollösung gereinigt. Weißes, kristallinisches Pulver.

0,1659 g Substanz gaben 0,0595 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	11,40	11,68 %

Das Calciumsalz, $Ca(OCOCH_2S.CS.OC_2H_5)_2 + 4H_2O$, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und kristallisiert daraus in haarfeinen, farblosen Nadeln. Gibt nicht im Exsikkator über Schwefelsäure alles Kristallwasser ab und wird durch Zersetzung gelb gefärbt, wenn man versucht, das Wasser durch Erhitzen wegzutreiben.

0,3753 g Substanz gaben 0,1054 g $CaSO_4$.
0,1326 g Substanz gaben 0,0390 g $CaSO_4$.
0,1028 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,2023 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Ca	8,53	8,28	8,67 %
S	27,26	—	27,02 „.

Das Baryumsalz, $Ba(OCOCH_2S.CS.OC_2H_5)_2 + 1^1/_2H_2O$, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und kristallisiert daraus in langen, farblosen, fächerförmig angeordneten Nadeln.

0,3399 g Substanz gaben 0,1526 g $BaSO_4$.
0,2703 g Substanz gaben 0,1203 g $BaSO_4$.
0,1349 g Substanz gaben nach Verbrennung für Schwefelbestimmung 0,2419 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Ba	26,29	26,42	26,20 %
S	24,53	—	24,62 „.

Das Magnesiumsalz, $Mg(OCOCH_2S.CS.OC_2H_5)_2 + 4H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus in kleinen farblosen, dicht zusammengefilzten Nadeln.

0,3580 g Substanz gaben 0,0860 g $Mg_2P_2O_7$.
0,1874 g Substanz gaben 0,3858 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Mg	5,35	5,26 %
S	28,20	28,27 „.

Der Methylester wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung der Säure in wasserfreiem Methylalkohol dargestellt. Nach Fällung mit Wasser, Waschen mit Sodalösung und Wasser und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde er im Vakuum destilliert. $K_{24} = 154°$. Gelbliches Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. $N_{Na} = 1{,}535$. — $D_4^{20} = 1{,}218$.

0,1712 g Substanz gaben 0,4081 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	33,02	32,73 %.

Der Äthylester wurde wie der Methylester dargestellt. $K_{20} = 157°$. Gelbliches Öl, das dem Methylester ähnlich riecht. $N_{Na} = 1{,}523$. — $D_4^{20} = 1{,}179$.

0,1742 g Substanz gaben 0,3872 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	30,80	30,52 %.

Cech und Steiner[1]) haben diesen Ester durch Umsetzung zwischen Chloressigsäureäthylester und Kaliumxanthogenat dargestellt, jedoch ohne ihn näher zu charakterisieren.

Zersetzungen der Säure.

Wird die Säure in alkoholisches Kali, 2 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Säure, gebracht, so erhält man, wenn die Kalilösung nicht zu konzentriert ist, eine klare Lösung, die aber in einigen Stunden zu einem Brei von in weißen Nadeln kristallisiertem Benderschen Salz erstarrt. Nach der Darstellung ist das Salz äthylsulfkohlensaures Kali, aber in Wasser gelöst und mit chloressigsaurem Kali zusammengebracht, gab es ein Salz von einer Säure, Äthylthiocarbon-

[1]) Ber. 8, 902.

glykolsäure[1]), die bei Zersetzung Thioglykolsäure lieferte. Es hatte also nach der Formel C_2H_5OCOSK, äthylthiokohlensaures Kali, reagiert. — In der Mutterlauge von Benders Salz war Thioglykolsäure enthalten, was durch Reaktion mit Ammoniak und Eisenchlorid bewiesen wurde. Die Zersetzung ist also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$KOCOCH_2S.CS.OC_2H_5 + KOH = KOCOCH_2SH + KS.CO.OC_2H_5.$$

Wird die freie Säure in Wasser oder ihre Salze in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, so geht praktisch keine Zersetzung vor sich. Wird aber ein Alkalisalz in neutraler Lösung auf siedendem Wasserbade erhitzt, so beginnt sogleich eine Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung. Das Gas riecht nach Schwefelwasserstoff und brennt mit blauer Flamme unter Bildung von Schwefligsäure. In Kupfersulfat- und Bleiacetatlösungen gibt es augenblicklich schwarze, in Kalk- und Barytwasser auch sogleich weiße Niederschläge. Von 33 prozent. Kalilauge wird das Gas vollständig absorbiert, wenn es durch eine etwa 3 cm hohe Schicht davon geleitet wird. Diese Reaktionen beweisen, daß das Gas aus einem Gemische von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff besteht. Daß es nicht, wie Biilmann sagt, Kohlenoxysulfid ist, wird schon durch das augenblickliche Erscheinen der oben angeführten Niederschläge bewiesen. Übrigens gibt das Gas in alkoholischem Kali oder Ammoniak nur Niederschläge von Kalium- oder Ammoniumcarbonat. — Bei der Zersetzung wird auch eine kleine Quantität von einem sehr übelriechenden Öl gebildet, indessen habe ich nicht genug davon erhalten, um es identifizieren zu können. Als die Gasentwicklung beendet war, wurde $^1/_4$ der Lösung abdestilliert. Im Destillate war Alkohol enthalten, was durch Jodoformbildung mit Jod und Kaliumhydroxyd bewiesen wurde. Zum Rückstande wurde Schwefelsäure gesetzt und so mit Äther Thioglykolsäure, mit Ammoniak und Eisenchlorid identifiziert, in fast theoretischer Menge extrahiert. Die Zersetzung ist somit nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$KOCOCH_2S.CS.OC_2H_5 + 2H_2O = KOCOCH_2SH + HOC_2H_5 + CO_2 + H_2S.$$

[1]) Von Biilmann, a. a. O. S. 37, beschrieben.

Wird das Erhitzen nicht bis zum Aufhören der Gasentwicklung fortgesetzt, sondern unterbrochen, wenn man eine deutliche Abnahme in Größe und Zahl der Gasblasen wahrnimmt, so erhält man bei Zusatz von Schwefelsäure einen gelben kristallinischen Niederschlag der unten näher zu beschreibenden Säure, Trithiocarbondiglykolsäure. Gut abgesaugt und mit Eisessig ausgelaugt, um anwesende Xanthogenessigsäure zu entfernen, hatte die Säure nach Umkristallisierung aus Wasser den Schmelzp. 173,5°.

0,1378 g Substanz gaben 0,4253 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	42,52	42,38 %.

Die Ausbeute ist ziemlich gering und im Filtrate sind große Quantitäten Thioglykolsäure enthalten. Als intermediäres Zersetzungsprodukt entsteht also diese Säure nach der Gleichung:

$$2\,KOCOCH_2S.CS.OC_2H_5 + 2\,H_2O = (KOCOCH_2S)_2CS + 2\,HOC_2H_5 + CO_2 + H_2S,$$

zum Schlusse aber Thioglykolsäure. Da diese in fast theoretischer Menge erhalten wird, zeigt dies, daß auch die Trithiocarbondiglykolsäure durch Erhitzen in neutraler Lösung vollständig zersetzt werden kann:

$$(KOCOCH_2S)_2CS + 2\,H_2O = 2\,KOCOCH_2SH + CO_2 + H_2S.$$

Werden xanthogenessigsaure Salze in alkalischer Lösung erhitzt, so verläuft die Zersetzung bedeutend schneller und ohne Bildung von Trithiocarbondiglykolsäure in faßbarer Menge. Übrigens erhält man dieselben Produkte wie in neutraler Lösung.

Die wichtigste Zersetzung der Xanthogenessigsäure vollzieht sich bei Verwenden von Ammoniak. Die Säure wird in kaustischem Ammoniak gelöst und die zweifache Menge Ammoniak noch zugefügt. Die Lösung wird so bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Unter gelinder Wärmeentwicklung geht die Reaktion sogleich vor sich und ist nach einigen Stunden vollendet. Man erhält eine klare farblose Lösung und entweder eine rein weiße Kristallmasse oder ein farbloses Öl, das nach Impfen mit einem zuvor erhaltenen Kristalle vollständig kristallisiert.

Diese Kristalle werden abgesaugt und zeigen nach Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzp. 38°. Wie die Analyse zeigt, ist das erhaltene Produkt Xanthogenamid.

0,1861 g Substanz gaben 21,9 cm³ N_2 (+ 14° und 760 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,77	13,80 %.

Zum Filtrate wird Schwefelsäure gesetzt, wonach die Flüssigkeit bis zum Entweichen von allen übelriechenden Gasen erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird Thioglykolsäure mit Äther extrahiert. In dieser Weise erhält man beinahe die quantitative Menge ganz reiner Thioglykolsäure und bis zu 85 % der theoretischen Ausbeute von Xanthogenamid. Wenn man im Filtrate vom Xanthogenamid vor dem Sauermachen mit Äther extrahiert, kann man auch fast die quantitative Menge von Xanthogenamid erhalten. Da die Ausgangsmaterialien leicht zu erhalten sind und die Arbeit ganz einfach ist, ist dies ohne Zweifel die beste Methode, sowohl Thioglykolsäure als Xanthogenamid darzustellen. — Gilt es nicht, die freie Thioglykolsäure zu isolieren, so kann man auch ein Salz der Xanthogenessigsäure verwenden, und erhält man durch Zersetzen mit Ammoniak eine ganz reine Lösung des thioglykolsauren Salzes.[1])

Methylxanthogenessigsäure.
(Methylsulfthiocarbonglykolsäure.)

Das Alkalisalz dieser Säure wird in ganz derselben Weise aus methylxanthogensaurem Kali und Monochloracetat dargestellt, wie bei der Äthylxanthogenessigsäure beschrieben ist. Von Schwefelsäure wird die freie Säure als ein von Beimengungen gelb gefärbtes Öl gefällt. Das Öl wurde in den Exsikkator über Schwefelsäure gebracht, wo es schließlich zu

[1]) Biilmanns Methode, die Xanthogenessigsäure mit alkoholischem Ammoniak zu zersetzen, ist nicht sehr gut, da sie einerseits nicht bessere Ausbeute liefert, aber andererseits viel mehr Arbeit aufzuwenden ist, um die Produkte frei von Alkohol zu erhalten. — Übrigens scheinen mir die beiden folgenden Sätze in seiner Darstellung etwas widersprechend zu sein: „Darauf wurde sie (die schwach gelbe Lösung von Xanthogenessigsäure in alkoholischem Ammoniak) in eine Schale gebracht, und der Alkohol und das Ammoniak auf dem Wasserbade abgedunstet, bis der

einer von nadelförmigen Prismen zusammengeflochtenen Kristallmasse erstarrte. Die Säure kann nicht aus Wasser umkristallisiert werden, da sie damit eine schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Lösung von Wasser in Säure bildet. Dagegen kann sie aus Eisessig in oktaëderförmigen (?), aus Chloroform + Petroleumäther in nadelförmigen, farblosen Kristallen erhalten werden. Schmelzp. 38°.

0,2148 g Substanz gaben 0,2256 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.
0,0839 g Substanz gaben 0,2383 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,90	28,65 %
H	3,64	3,46 „
S	38,60	39,00 „.

Löslichkeitsbestimmungen bei + 18°. Alkali 0,1058 n.

	Lösung	Alkali	Säure im l gelöst	Normalität
1.	10,0 cm³	24,25 cm³	42,64 g	0,2566
2.	10,0 cm³	24,28 cm³	42,69 g	0,2569

1. aus Eisessig, 2. aus Chloroform + Petroleumäther kristallisierte Säure.

Das Kaliumsalz, $KOCOCH_2S.CS.OCH_3$, durch Fällen mit Äther aus Alkohollösung rein dargestellt, wird in dieser Weise als kristallinisches, weißes Pulver erhalten. Hygroskopisch; auch in Alkohol leicht löslich.

0,3495 g Substanz gaben 0,1496 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	19,16	19,22 %.

Das Baryumsalz, $Ba(OCOCH_2S.CS.OCH_3)_2 + 4H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kristallisiert daraus in farblosen oder sehr schwach gelblichen Tafeln.

0,2524 g Substanz gaben 0,1091 g $BaSO_4$.
0,2722 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,0835 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	25,46	25,44 %
H	3,36	3,43 „.

Rückstand, der nur klein und von saurer Reaktion war, nicht mehr siedete usw." (a. a. O. S. 67), und: „Von 45 g Xanthogenessigsäure wurden 21,1 g Xanthogenamid, berechnet 26,25 g, erhalten. Man kann nur mit Schwierigkeit bessere Ausbeute erhalten, da das Xanthogenamid sich bei Erwärmen etwas verflüchtigt. Man muß darum (bei der Ätherextraktion nämlich) nur in warmem Wasser erwärmen, solange der Äther lebhaft siedet, und den letzten Rest vom Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen lassen, andernfalls wird die Ausbeute viel geringer." (A. a. O. S. 85).

Der Äthylester wurde wie der Methyl- und der Äthylester der vorigen Säure dargestellt. Schwach gelbes Öl von charakteristischem Geruch. $K_{32} = 158°$. — $D_4^{20} = 1{,}225$. — $N_{Na} = 1{,}535$.

0,1410 g Substanz gaben 0,3409 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	33,02	33,20 %.

Beim Erhitzen in Wasserlösung verhalten sich die Säure und ihre Salze völlig analog mit der Äthylxanthogenessigsäure. Wie bei dieser wurde nach Erhitzen in neutraler Lösung als Zwischenprodukt die Trithiocarbondiglykolsäure erhalten. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren 173,5°.

0,0876 g Substanz gaben 0,2708 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	42,52	42,45 %.

α-Äthylxanthogenpropionsäure.
(Äthylsulfthiocarbon-α-laktylsäure.)

Diese Säure wurde durch Umsetzung von Kaliumäthylxanthogenat und α-brompropionsaurem Alkali wie die vorher beschriebenen Säuren dargestellt und in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Von Schwefelsäure wird sie als farbloses oder gelbliches Öl gefällt. Sie ist wahrscheinlich wegen ihrer nicht unerheblichen Löslichkeit in Petroleumäther nicht mit Vorteil aus Chloroform + Petroleumäther zu kristallisieren. Aus Wasser kristallisiert sie in kleinen prismatischen, farblosen Tafeln. Da aber die Säure in Wasser sehr schwer löslich ist und eine niedrig schmelzende Lösung von Wasser in Säure bildet, ist es sehr mühsam, größere Quantitäten zu reinigen. Gewöhnlich ist das Rohprodukt zur weiteren Bearbeitung rein genug, speziell wenn es sich darum handelt, α-Thiolaktylsäure darzustellen. Schmelzp. 49°.

0,1568 g Substanz gaben 0,2146 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.
0,1167 g Substanz gaben 0,2800 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	37,08	37,32 %
H	5,20	5,33 „
S	33,02	32,94 „.

Beim Titrieren mit 0,1058 n-Natronlauge verbrauchten:

0,2190 g Subst. 10,64 cm³ Alkali. Äquiv.-Gew. gefunden 194,5. — Ber. 194,2.

0,2851 g Subst. 13,88 cm³ Alkali. Äquiv.-Gew. gefunden 194,1. — Ber. 194,2.

Das Calciumsalz,

$$Ca(OCOCHS.CS.OC_2H_5)_2 + 2H_2O,$$
$$\quad\quad\quad

werden und wird so in farblosen, prismatischen Nadeln erhalten. Schwer löslich in Wasser. Schmelzp. 71°.

0,1524 g Substanz gaben 0,2069 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.
0,1108 g Substanz gaben 0,2691 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	37,08	37,08 %
H	5,20	5,00 „
S	33,02	33,35 „.

Beim Titrieren mit 0,1058 n-Natronlauge verbrauchten:

0,1930 g Subtanz: 9,43 cm³ Alkali. — Äquiv.-Gew. gef. 193,5. — Ber. 194,2.

0,2681 g Substanz: 13,09 cm³ Alkali. — Äquiv.-Gew. gef. 193,6. — Ber. 194,2.

Das Natriumsalz, $NaOCOCH_2CH_2S.CS.OC_2H_5 + 3H_2O$. Werden bei der Darstellung der Säure genügend konzentrierte Lösungen der Natriumsalze verwendet, so kristallisiert das Natriumsalz dieser Säure in dünnen, bräunlich gefärbten Blättern teilweise aus. Durch Umkristallisieren aus Wasser, worin es übrigens leicht löslich ist, wird es in farblosen, dünnen, aber centimeterlangen Blättern erhalten.

0,3853 g Subtanz gaben 0,1008 g Na_2SO_4.
0,3115 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,1534 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	8,53	8,49 %
H	5,59	5,51 „.

Das Calciumsalz, $Ca(OCOCH_2CH_2S.CS.OC_2H_5)_2 + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Kristallisiert in haarfeinen, weißen Nadeln.

0,2711 g Substanz gaben 0,0769 g $CaSO_4$.
0,1820 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,0838 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	8,35	8,36 %
H	5,04	5,15 „.

Beim Erhitzen in Wasserlösung werden die Salze dieser Säure in derselben Weise wie bei den vorher beschriebenen Säuren zersetzt. — Wird die Säure mit Ammoniak zersetzt und die Lösung schließlich in offener Schale erhitzt, so erhält man außer β-Thiolaktylsäure auch eine in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Säure, die nach Schmelzp. 156°—157°

und Analyse durch Oxydation vom Luftsauerstoff gebildete β-Dithiodilaktylsäure ist.

0,1427 g Substanz gaben 0,3200 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	30,53	30,76 %

Über die Reaktion zwischen chlorkohlensaurem Äthyl und Kaliumtrithiocarbonat.

Da man aus Chlorkohlensäureäthyläther und Kaliumxanthogenat ein Ameisensäurederivat erhalten konnte, dachte ich, es wäre auch möglich, eine Substanz von der Formel $(C_2H_5OCO \cdot S)_2 : CS$ darzustellen. $^1/_{10}$ Mol. Kaliumtrithiocarbonat in Lösung, durch Fällen mit Alkohol aus Wasserlösung erhalten, wurde mit $^1/_5$ Mol. Chlorkohlensäureäther geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde sehr sorgfältig gekühlt, aber die Reaktion verlief doch mit großer Heftigkeit unter Abscheidung von Chlorkalium und Überdestillieren von einer sehr flüchtigen Flüssigkeit. Diese wurde in Alkohol aufgenommen und mit Kaliumhydroxyd und Kupfersulfat als Schwefelkohlenstoff identifiziert. Wenn die Reaktion zu Ende gegangen war, wurde der gebildete Ester mit Wasser vollständig gefällt, gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. $K_{22} = 118°$. — $D_4^{20} = 1{,}123$. Bei der Analyse zeigte sich der Ester als symmetrisches Thiodikohlensäureäthylester $(C_2H_5OCO)_2 : S$.

0,1605 g Substanz gaben 0,2373 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,40	40,31 %
H	5,67	5,69 „

Diesen Ester hat V. Meyer[1]) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumsulfid in Alkohollösung dargestellt. Indessen hat er ihn nicht näher charakterisiert. Um die Identität der beiden Ester festzustellen, habe ich von neuem diesen Ester dargestellt, aber durch Schütteln von Chlorkohlensäureäther mit Natriumsulfid in wäßriger Lösung. Der so erhaltene Ester ist mit dem aus Trithiocarbonat bereiteten völlig übereinstimmend: $K_{24} = 119°$. — $D_4^{20} = 1{,}126$.

[1]) Ber. 2, 297.

0,1620 g Substanz gaben 0,2384 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,40	40,14 %
H	5,67	5,55 „.

Die Konstitution des aus Chlorkohlensäureäther und Trithiocarbonat erhaltenen Esters geht auch aus seinem Verhalten gegen Ammoniak, spez. Gew. 0,90, hervor: wurde er damit geschüttelt, so löste er sich unter Wärmeentwicklung. Beim Einengen der Lösung wurden schließlich kleine, farblose, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Tafeln erhalten, die bei der Analyse sich als Äthylurethan erwiesen.

0,1483 g Substanz gaben 20,10 cm^3 N_2 (+ 13° und 758 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,73	15,98 %.

Die Reaktion zwischen Ester und Ammoniak ist also:

$$(C_2H_5OCO)_2S + 2H_2N = 2C_2H_5OCO.NH_2 + H_2S,$$

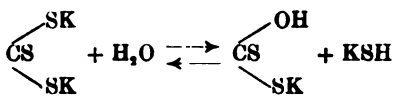
und zwischen Chlorkohlensäureäthyläther und Kaliumtrithiocarbonat:

$$2C_2H_5OCOCl + K_2S_2CS = (C_2H_5OCO)_2S + CS_2 + 2KCl.$$

Trithiocarbondiglykolsäure.
(Thiocarbonyl-di-thioglykolsäure.)

Wie oben gesagt, erhält man diese Säure durch Zersetzung von Methyl- oder Äthylxanthogenessigsäure, wenn man ihre Salze in neutraler Lösung erhitzt. Indessen ist die Ausbeute auf diese Weise gering, da gleichzeitig Trithiocarbondiglykolsäure, wenn auch langsam, zersetzt wird. Um größere Mengen der Säure darzustellen, geht man am besten von Kaliumtrithiocarbonat aus, das man mit Kalium- oder Natriumchloracetat umsetzt. 1 Mol. (= 56 g) Kaliumhydroxyd in etwa 100—150 g Wasser gelöst, wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wonach aufs Neue 1 Mol. Kaliumhydroxyd zugesetzt wird. Die so erhaltene Lösung von Kaliumsulfid wird mit 1 Mol. (= 76 g) Schwefelkohlenstoff bei 35°—38° geschüttelt, bis aller Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Zu einer in dieser Weise erhaltenen Lösung von Trithiocarbonat wird eine Lösung von 2 Mol. Monochloressigsäure, mit Kalium- oder Natrium-

carbonat neutralisiert, gesetzt.[1]) Die Reaktion beginnt sogleich, und nach einigen Minuten ist die anfangs rotbraun gefärbte Lösung gelb geworden. Da die Reaktion von ansehnlicher Wärmeentwicklung begleitet ist, so ist es notwendig, das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser zu kühlen, damit nicht Zersetzung des gebildeten trithiocarbondiglykolsauren Salzes stattfindet. Wenn das Gemisch kalt geworden und die Reaktion zu Ende gegangen ist, was höchstens eine Stunde dauert, wird die Trithiocarbondiglykolsäure mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure frei gemacht, wobei sie in der Form dünner, gelber Blätter ausfällt. Die Ausbeute ist immer sehr befriedigend, 90—95 % der Theorie. — Biilmann, der bei der einzigen Synthese dieser Säure, die er beschreibt[2]), 13 g statt 22,6 g Säure erhielt, versucht diese schlechte Ausbeute dadurch zu erklären, daß das Kaliumtrithiocarbonat in Wasserlösung nach der Formel



hydrolysiert ist. Demzufolge würden sich Salze von Thioglykolsäure und eine unbeständige Säure, $HOCOCH_2S.CS.OH$, bilden, und die letzte Säure würde in Thioglykolsäure und Kohlenoxysulfid zerfallen. Eine Stütze für diese Auffassung findet er darin, daß bei der Reaktion ein Gas entwickelt wurde. Indessen ist diese Erklärung nicht richtig, denn die Ausbeute ist bei sorgfältiger Arbeit, wie gesagt, sehr gut; eine Gasentwicklung während der Reaktion habe ich niemals beobachtet. Daß Biilmann so schlechte Resultate erhalten hat, hängt wahrscheinlich nur davon ab, daß er nicht zu starkes Erwärmen des Reaktionsgemisches vermieden hat. — Übrigens beweist der folgende, von mir vor einem Jahre ausgeführte Versuch, daß die Hydrolyse des Trithiocarbonats bei weitem nicht so große Einwirkung haben kann, wie Biilmann meint: 12 g Kaliumhydroxyd, in 30 g Wasser gelöst, wurden

[1]) Das Trithiocarbonat mit Alkohol zu fällen, wie Biilmann nach den Vorschriften von Pribram: Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-nat. Kl. 1892, getan zu haben scheint, ist völlig überflüssig.

[2]) A. a. O. S. 19.

bei gewöhnlicher Temperatur mit 7,5 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt, bis die Flüssigkeit homogen und klar geworden war. Die Lösung färbte sich dabei lebhaft gelbrot. 19 g mit Pottasche neutralisierte Monochloressigsäure wurden zugesetzt. Die Lösung wechselte sogleich die Farbe und war in einigen Minuten gelb gefärbt. Die stattfindende Wärmeentwicklung wurde durch Kühlen mit Eiswasser beseitigt. Nach 2 Stunden wurde Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Dabei wurde Kohlensäure entwickelt und kristallinische Trithiocarbondiglykolsäure fiel aus: Schmelzp. 172°. Die durch Auflösen von Schwefelkohlenstoff in Kalilösung erhaltene Lösung reagiert also, als ob sie allen Schwefel als in Trithiocarbonat gebunden enthielte. Um dies zu erklären, können die folgenden Formeln aufgestellt werden:

1. $CS_2 + 2KOH = \begin{matrix} OK \\ CS \\ SK \end{matrix} + H_2O;$

2. $2\begin{matrix} OK \\ CS \\ SK \end{matrix} + H_2O = K_2S_2CS + COS + 2KOH;$

3. $4KOH + COS = K_2S + K_2CO_3 + 2H_2O;$

4. $K_2S + CS_2 = K_2S_2CS;$

oder in Brutto

$$6KOH + 3CS_2 = 2K_2S_2CS + K_2CO_3 + 3H_2O.$$

Die nach dieser Formel berechnete Ausbeute von Trithiocarbondiglykolsäure ist 14 g und es wurden 13 g erhalten. — Daß die Reaktion sich nach diesem Schema abspielt, ist mit den weiter unten beschriebenen Zersetzungen der Sulfthiocarbondiglykolsäure völlig analog. — Setzt man das chloressigsaure Salz zusammen mit dem Schwefelkohlenstoff zur Kaliumhydroxydlösung und schüttelt, so erhält man auch Trithiocarbondiglykolsäure, aber in schlechterer Ausbeute, wahrscheinlich wegen Zerlegung der Chloressigsäure und Bildung von Thio- und Thiodiglykolsäure.

Um die schlechte Ausbeute zu erklären, weist Biilmann auch auf eine andere Möglichkeit hin, nämlich, daß sich intermediär ein Salz $KOCOCH_2S.CS.SK$ bildet, das sich sogleich in Schwefelkohlenstoff und Thioglykolat zersetzt. Das Auftreten

von Schwefelkohlenstoff hat er bei der Synthese von Trithiocarbondiglykolsäure freilich nicht beobachtet, wohl aber bei der Darstellung von Trithiocarbon-β-laktylsäure. Gewöhnlich sind die β-Propionsäurederivate etwas beständiger als die der Essigsäure, und wie der jetzt zu beschreibende Versuch beweist, ist das Salz $KOCOCH_2S.CS.SK$ bei gewöhnlicher Temperatur beständig, wodurch auch diese Erklärung entkräftet wird. 22 g Thioglykolsäure, durch Einwirkung von chloressigsaurem Alkalisalz auf Kaliumsulfhydrat, Sauermachen mit Schwefelsäure und Extraktion mit Äther dargestellt[1]), wurden mit Pottasche neutralisiert und danach 13 g Kaliumhydroxyd zugesetzt. Die möglichst konzentrierte Lösung wurde mit 18 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Nach dem Schütteln während mehrerer Tage waren noch 7 g Schwefelkohlenstoff ungelöst geblieben, ohne Zweifel wegen der in der Thioglykolsäure anwesenden Thiodiglykolsäure, die ich nicht entfernt hatte. Nachdem ungelöst gebliebener Schwefelkohlenstoff abgeschieden war, wurden 16 g mit Pottasche neutralisierte Chloressigsäure zugesetzt, wobei eine von schwacher Wärmeentwickelung begleitete Reaktion stattfand. Als die Lösung einige Stunden sich selbst überlassen gestanden hatte, wurde Chlorwasserstoffsäure zugefügt, wobei 30 g Trithiocarbondiglylkolsäure (= 91 % der Theorie) ausfielen. Die Säure wurde durch ihren Schmelzpunkt 173° und durch Titrieren identifiziert:

0,2889 g Substanz verbrauchten 24,27 cm³ 0,1058 n-Natronlauge. — Äquiv.-Gew. gef. 112,5. — Ber. 113,1.

Beim Schütteln von Thioglykolsäure in alkalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff entsteht also ein Salz von Trithiocarbonglykolsäure, $HOCOCH_2S.CS.SH$, das bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung beständig ist. Diese Säure und ihre Salze habe ich noch nicht näher untersucht, beabsichtige aber, dies in nächster Zukunft zu tun. Als Darstellungsmethode für Trithiocarbondiglykolsäure ist diese Reaktion natürlich nicht geeignet, da sie bei weitem mühsamer ist, als die Methode mit Trithiocarbonat.

Die freie Trithiocarbondiglykolsäure wird beim Umkristal-

[1]) Dieser Versuch wurde gemacht, ehe ich die Darstellungsmethode der Thioglykolsäure aus Xanthogenessigsäure völlig ausgearbeitet hatte.

OF CALIFORNIA

lisieren aus Wasser als dünne, gelbe, aufeinander gelagerte Blätter gewonnen. Bisweilen kann man rhombische oder sechsseitige Tafeln von 4—6 mm Seitenlänge erhalten. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem Wasser leichter löslich und sehr leicht daraus zu kristallisieren. Leicht löst sie sich in Aceton, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol und beinahe unlöslich ist sie in kalter Essigsäure, in Chloroform und Petroleumäther. Schmelzp. 173,5°—174°. Biilmann gibt 170°—171° für reine Säure an, aber nur 165° für Säure, durch Zersetzen von Xanthogenessigsäure dargestellt. Wie oben gesagt, ist es nicht schwer, auch in dieser Weise erhaltene Säure hinreichend rein zu erhalten, um den Schmelzp. 173° zu erreichen.

Analyse von nach der ersten Methode erhaltener Säure:

0,2182 g Substanz gaben 0,2144 g CO_2 und 0,0667 g H_2O.
0,1116 g Substanz gaben 0,1093 g CO_2 und 0,0351 g H_2O.
0,1041 g Substanz gaben 0,3219 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	26,53	26,87	26,71 %
H	2,65	3,42	3,52 „
S	42,52	—	42,44 „.

Beim Titrieren mit 0,1078 n-Natronlauge verbrauchten:

0,4251 g Subt.: 35,31 cm³ Alkali. — Äquiv.-Gew. gef. 111,7. — Ber. 113,1.
0,3392 „ „ 28,15 „ „ „ „ „ 111,8. „ „

Molekulargewichtsbestimmungen:

Lösungsmittel	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Siedepunktserhöhung	Mol.-Gew. gef.	Berechnet
Äther[1])	12,66	0,0823	0,066°	208	226,2
Aceton	9,74	0,2120	0,180°	213	„
„	14,14	0,1143	0,069°	211	„
„	14,14	0,1604	0,096°	213	„

Löslichkeitsbestimmungen in Wasser bei + 18,0°. Alkali 0,1058 n.

Lösung 25,0 cm³. — Alkali 3,94 cm³. — g-Säure im Liter gelöst 1,848. — Normalität der Lösung 0,0167.

Lösung 25,0 cm³. — Alkali 3,95 cm³. — g-Säure im Liter gelöst 1,848. — Normalität der Lösung 0,0167.

Das Kaliumsalz $(KOCOCH_2S)_2$:CS ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfließlich. Beim Verdunsten einer Lösung im

[1]) Wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Äther wurden die Bestimmungen darin abgebrochen.

Exsikkator wurde das Salz als gelbe Efflorescenz erhalten. Gelbes kristallinisches Pulver durch Fällen mit Alkohol aus Wasserlösung.

0,2588 g Substanz gaben 0,1499 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	25,88	26,01 %.

Das neutrale Natriumsalz, $(NaOCOCH_2S)_2:CS+3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus in gelben, dicken, monosymmetrischen Tafeln.

0,3610 g Substanz gaben 0,1564 g Na_2SO_4.
0,1200 g Substanz gaben 0,2612 g $BaSO_4$.
0,0994 g Substanz gaben 0,2175 g $BaSO_4$.
0,3288 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,0940 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
Na	14,22	14,05	— %
S	29,66	29,93	30,04 „
H	3,11	3,20	— „.

Beim Erhitzen auf 110°—120° verloren 0,5763 g Salz 0,0828 g H_2O = 14,37 %, was $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser entspricht. Das letzte halbe Molekül ist somit nicht zu entfernen. Dies hat Biilmann übersehen, wofür er, sich auf eine Wasserbestimmung und eine Natriumbestimmung, die 14,39 % Na lieferte, stützend, dem Salz die Formel

$$(NaOCOCH_2S)_2 : CS + 2^1/_2\ H_2O$$

zuteilt.

Das saure Natriumsalz,

$$\begin{matrix} NaOCOCH_2S \\ HOCOCH_2S \end{matrix}\!\!>\!CS + 3H_2O.$$

Pulverisierte Säure wird in Wasser aufgeschlemmt und mit kohlensaurem Natron in berechneter Menge versetzt. Danach wurde das Gemisch bis zur Auflösung aller Säure erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte reine Säure aus, die abfiltriert wurde. Nach hinreichender Verdunstung des Wassers kristallisierte danach das saure Salz als große, prismatische tafelförmige, gelbe Kristalle aus. Diese müssen aus der Lösung fortgenommen werden, ehe zu viel Wasser verdunstet ist, denn schließlich kristallisiert neutrales Salz aus. Die Kristalle der beiden Salze sind ziemlich verschieden, so daß man ohne Schwierigkeit ein Auftreten von neutralem Salze wahrnehmen kann.

0,2881 g Substanz gaben 0,0687 g Na_2SO_4.
0,1024 g Substanz gaben 0,2382 g $BaSO_4$.
0,4882 g Substanz verloren bei 95° 0,0866 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,63	7,78 %
S	31,83	31,94 „
H_2O	17,88	17,74 „.

Das Calciumsalz, $Ca(OCOCH_2S)_2:CS + H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Es kristallisiert nicht gut, sondern wird in kleinen sphärischen, von wahrscheinlich nadelförmigen Kriställchen zusammengesetzten Aggregaten von hell orangegelber Farbe erhalten.

0,2401 g Substanz gaben 0,1141 g $CaSO_4$.
0,1905 g Substanz gaben 0,0910 g $CaSO_4$.
0,0695 g Substanz gaben 0,1705 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Ca	14,22	14,00	14,08 %
S	34,07	33,69	— „.

Das Baryumsalz, $Ba(OCOCH_2S)_2:CS + 1^1/_2H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Es kristallisiert gut in kurzen, gelben Prismen.

0,2972 g Substanz gaben 0,1783 g $BaSO_4$.
0,1627 g Substanz gaben 0,0974 g $BaSO_4$.
0,3016 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,0460 g H_2O.
0,1370 g Substanz gaben nach Klasonscher Verbrennung in der Vorlage 0,1870 g $BaSO_4$. Die Asche im Schiffe wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgelaugt, wobei 0,0622 g $BaSO_4$ ungelöst blieben; es wurden also zusammen 0,2492 g $BaSO_4$ erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:	
Ba	35,36	35,31	35,24 %
H	1,80	1,71	— „
S	24,75	24,98	— „.

Der Methylester wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in eine Lösung der Säure in wasserfreiem Methylalkohol dargestellt. Nach etwa 12 Stunden wurde die Lösung in eine flache Schale gegossen, und als der Alkohol zum Teil verdunstet war, kristallisierte der Ester aus. Er wurde aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert, und wurde so in zentimeterlangen, hellgelben, prismatischen Tafeln erhalten. Schmelzp. 32°; Biilmann gibt 36°—37° an

0,1894 g Substanz gaben 0,2294 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	33,04	33,03 %
H	3,97	4,02 „.

Der Äthylester wurde wie der Methylester dargestellt. Er kristallisiert aus Alkohol in dünnen, seideglänzenden, gelben Nadeln oder nadelförmigen Tafeln. Schmelzp. 47°.

0,2071 g Substanz gaben 0,2906 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	38,27	38,27 %
H	5,00	5,09 „.

Zersetzungen der Säure.

Wird die Säure in saurer Lösung erhitzt, so wird sie nicht gespalten. — In neutraler Lösung auf siedendem Wasserbad geht die Zersetzung mit geringer Geschwindigkeit vor sich. Dabei entstehen Thioglykolsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — In alkalischer Lösung verläuft die Reaktion in derselben Weise, aber schneller. — Von Ammoniak wird die Säure schon in der Kälte gespalten, aber man muß auf dem Wasserbad erhitzen, um die Reaktion zu Ende zu führen. Als Zersetzungsprodukte erhält man Thioglykolsäure und Schwefelharnstoff.

Ein Versuch, das Amid durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung des Methylesters in Alkohol darzustellen, gelang nicht. Nach einigen Stunden fiel eine kleine Menge einer weißen Substanz aus. Die Lösung wurde in eine Schale gegossen, und nach 1—2 Stunden war der ganze Inhalt in einen Brei eines weißen Pulvers verwandelt. Dieses wurde aus Wasser umkristallisiert, woraus es in dünnen, weißen Blättern erhalten wurde, und so den Schmelzp. 149° zeigte. Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß diese Substanz Dithioglykolsäureamid ist, das natürlich durch Oxydation in der Luft aus primär gebildetem Thioglykolsäureamid entstanden ist.

0,1474 g Substanz gaben 0,3826 g $BaSO_4$.

0,1546 g Substanz gaben 20,40 cm^3 N_2 (+ 11° und 747 mm).

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,55	15,45 %
S	35,62	35,64 „ .

Molekulargewichtsbestimmungen in Essigsäure:

Essigsäure 11,17 g — Subst.: 0,1505 g — Depr.: 0,292° — Mol.-Gew. gef. 180. — Ber. 180.

„ 11,47 g — Subst.: 0,0924 g — Depr.: 0,172° — Mol.-Gew. gef. 183. — Ber. 180.

Das Dithioglykolsäureamid ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, bedeutend leichter löslich aber in beiden bei höherer Temperatur.

Dithiocarbondiglykolsäure.
(Carbonyl-di-thioglykolsäure.)

Diese Säure $(HOCOCH_2S)_2:CO$ erhält man, wenn Trithiocarbondiglykolsäure mit Kaliumpermanganat oder konzentrierter Salpetersäure oxydiert wird. Um mit Permanganat zu oxydieren, verfährt man am zweckmäßigsten auf folgende Weise 10 g Trithiocarbondiglykolsäure werden in Wasserlösung mit Pottasche oder Soda neutralisiert. Darauf läßt man eine Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 700—800 g Wasser langsam zutröpfeln. Während der Oxydation wird Luft durch die Lösung gesaugt, um sie in Bewegung zu halten, und mit Eis gut gekühlt. Wenn das ausgefällte Mangansuperoxyd abfiltriert ist, wird die Lösung, die weder gelb noch rot sein darf, mit Schwefelsäure versetzt und bei gelinder Hitze etwas konzentriert, um die Handhabung etwas zu erleichtern; beim Erkalten kristallisiert ein Teil der gebildeten Säure in dünnen Blättern aus und diese werden abgesaugt. Die Mutterlauge wird mit Äther extrahiert. Da die Säure ziemlich stark ist und der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Äther nicht sehr günstig zu liegen scheint, so wird die Extraktion am besten in einem automatischen Apparate (dem von Hagemann) ausgeführt. Zusammen werden 8,5—9 g weiße, sehr reine Säure erhalten, die sich ohne Schwierigkeit aus Wasser umkristallisieren läßt. Sie bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, so daß es immer nötig ist, mit fertigen Kristallen zu impfen. Schmelzp. 156°. Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Titrierungen beweisen, daß die erhaltene Säure nach der

Formel $C_5H_6S_2O_5$ zusammengesetzt und zweibasisch ist. Die unten beschriebene Zersetzung zeigt, daß ihre Konstitution $(HOCOCH_2S)_2CO$ ist, also Dithiocarbondiglykolsäure. Die Oxydation ist also so gegangen, daß der an Kohlenstoff doppelt gebundene Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert und von Sauerstoff ersetzt worden ist, die anderen zwei Schwefelatome aber intakt geblieben sind. Diese Reaktion ist völlig quantitativ, wie die ausgezeichnete Ausbeute zeigt. Der folgende kleine Versuch beweist dasselbe: Um 1,0 g Trithiocarbondiglykolsäure zu oxydieren, wurden 1,9 g Kaliumpermanganat verbraucht und im Filtrate vom Mangansuperoxyd gab Chlorbaryum eine Fällung von Baryumsulfat, die 1,0 g wog. Nach der Theorie hätten 1,86 g Permanganat verbraucht und 1,03 g Baryumsulfat erhalten werden sollen.

0,1597 g Substanz gaben 0,1674 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,1845 g Substanz gaben 0,2968 g $BaSO_4$.
0,1307 g Substanz gaben 0,2876 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	28,56	28,59	— %
H	2,88	3,42	— „
S	30,52	30,30	30,21 „.

Molekulargewichtsbestimmungen in Essigsäure:

Essigsäure 10,64 g — Subst.: 0,1781 g — Depr.: 0,290° — Mol.-Gew. gef. 225. — Ber. 210.
„ 13,19 g — Subst.: 0,1227 g — Depr.: 0,167° — Mol.Gew. gef. 217. — Ber. 210.

Beim Titrieren mit 0,1078 n-Natronlauge verbrauchten:

0,2278 g Subst.: 20,13 cm³ Alkali. — Äquiv.-Gew. gef. 105,0. — Ber. 105,0
0,3923 „ „ 34,52 „ „ „ „ „ 105,4. „ „

Wie oben gesagt, kann man die Trithiocarbondiglykolsäure in diese Säure auch durch Oxydation mit Salpetersäure überführen. Pulverisierte Trithiocarbondiglykolsäure wird in kleinen Portionen in ein Becherglas gebracht, das Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 enthält. Sofort beginnt eine heftige Reaktion, die von starker Wärmeentwickelung und Ausstoßen von rotgelben Gasen begleitet ist. Wird die Reaktion zu stürmisch, so wird sie durch Hineinwerfen von kleinen Eisstücken gehemmt. Wenn die zugesetzte Trithiocarbondiglykolsäure sich nicht mehr entfärbt, so ist die Salpetersänre zu weiterer Oxydation nicht verwendbar. Nach dem Erkalten wird die Dithiocarbondi-

glykolsäure scharf abgesaugt. Die Mutterlauge wird nicht weiter bearbeit. Ausbeute 80 % der Theorie. Wenn auch diese Methode sehr bequem ist, um das Rohprodukt zu erhalten, so ist die so dargestellte Säure fast immer von einer geringen Menge nicht oxydierter Trithiocarbondiglykolsäure und auch von sehr fein verteiltem Schwefel verunreinigt, die so schwer zu entfernen sind, daß ich es immer vorgezogen habe, die Säure nach der anderen Methode zu bereiten, wenn es sich darum handelte, ganz reine Säure zu erhalten. — In dieser Weise dargestellte Säure schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 156° und zeigte sich wie die durch Oxydation mit Permanganat erhaltene zusammengesetzt.

0,2243 g Substanz gaben 0,2347 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,56	28,54 %
H	2,88	3,12 „.

Titration:

0,3186 g Subst.: Natronlauge 0,0946 g normal. — Alkaliverbrauch 31,72 cm³. — Äquiv.-Gew. gef. 106,2. — Ber. 105,0.

0,3196 g Subst.: Natronlauge 0,1062 g normal. — Alkaliverbrauch 28,64 cm³. — Äquiv.-Gew. gef. 105,1. — Ber. 105,0.

Löslichkeitsbestimmung bei + 18°. Natronlauge 0,1067 n.

Lösung 25,0 cm³. — Alkaliverbrauch 93,9 cm³. — g-Säure im Liter gelöst 42,1. — Normalität der Lösung 0,401.

Das neutrale Natriumsalz $(NaOCOCH_2S)_2$:CO ist im Wasser sehr leicht löslich, hygroskopisch. In Alkohol gelöst und mit Äther gefällt ist es ein weißes kristallinisches Pulver, das indessen nicht völlig rein ist.

0,3231 g Substanz gaben 0,1861 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	18,13	18,68 %.

Das saure Natriumsalz

$$\begin{matrix} NaOCOCH_2S \\ HOCOCH_2S \end{matrix}\!\!>\!CO + 3H_2O,$$

ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus in langen, prismatischen, farblosen Nadeln.

0,3124 g Substanz gaben 0,0785 g Na_2SO_4.

0,4875 g Substanz verbrauchten zur Neutralisierung 15,93 cm³ 0,1062 n-Natronlauge.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	8,05	8,15 %
Äquiv.-Gew.	286,2	288,2.

Das Baryumsalz, $Ba(OCOCH_2S)_2CO + 2^1/_2 H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und kristallisiert daraus in dünnen, farblosen Blättern.

0,3370 g Substanz gaben 0,1997 g $BaSO_4$.
0,4602 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,0975 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	35,18	34,88 %
H	2,32	2,37 „.

Der Äthylester wurde durch Oxydation von Trithiocarbondiglykolsäureäthylester mit Salpetersäure dargestellt. Dieser wurde zu mit Eis gekühlter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 gesetzt, wobei er sich sogleich verflüssigte, und die Oxydation begann unter Entwickelung von nitrösen Gasen. Wenn die gelbe Farbe des Esters völlig verschwunden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt. Dabei wurde der Ester der Dithiocarbondiglykolsäure als weiße Kristallmasse erhalten; er kristallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln. Schmelzp. 49°.

0,1500 g Substanz gaben 0,2684 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	24,09	24,24 %.

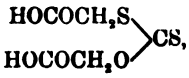
Zersetzung der Säure.

Die Säure, in Wasser gelöst, zerfällt beim Erhitzen auf siedendem Wasserbade sehr langsam: kleine Gasblasen von Kohlensäure entweichen und die Lösung gibt die Reaktion auf Thioglykolsäure. — Wird die Säure mit Soda neutralisiert und in Wasserlösung erhitzt, so beginnt eine lebhafte Gasentwickelung. Das Gas ist nicht brennbar und bringt in saurer Kupfersulfatlösung keinen Niederschlag hervor; dagegen trübt es Kalkwasser und gibt in alkoholischem Kali Niederschlag von reinem kohlensaurem Kali. Somit ist es bewiesen, daß sich nur reine Kohlensäure entwickelt. Wenn die Gasentwickelung abgeschlossen ist, wird die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, wonach Thioglykolsäure mit Äther in quantitativer Menge extrahiert wird.

Im folgenden werden einige Mitteilungen über Säuren geliefert, die ich noch nicht näher studiert habe, weshalb die folgenden Beschreibungen nur als vorläufige anzusehen sind.

Sulfthiocarbondiglykolsäure.

Diese Säure,



ist, wie ersichtlich, mit der Dithiocarbondiglykolsäure isomer. Sie weicht von dieser nicht unbeträchtlich ab: vor allem ist sie unbeständiger, was wohl teils von der unsymmetrischen Formel, teils von der größeren Stabilität der einfachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel als der zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff abhängt. — Die Säure wurde in folgender Weise dargestellt: 30 g Glykolsäure werden mit Pottasche neutralisiert und mit äquivalenter Menge Kaliumhydroxyd versetzt. Die möglichst konzentrierte Lösung wurde mit 30 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt, bis dieser vollständig gelöst war. Es wurde so eine Lösung von thiosulfcarbonglykolsaurem Kali erhalten. Dieses Salz habe ich noch nicht in fester Form isoliert, sondern zur Lösung wurden unmittelbar 38 g mit Pottasche neutralisierte Monochloressigsäure gesetzt. Die Reaktion begann sogleich und war von gelinder Wärmeentwickelung begleitet. Nach einigen Stunden wurde Schwefelsäure zugefügt, wobei 53 g von einer schwach gelb gefärbten Säure als kristallinischer Niederschlag erhalten wurden. Nach dem Absaugen werden mit Äther noch 10 g von derselben Säure aus der Mutterlauge extrahiert. Es wurden also zusammen 63 g einer Säure erhalten, die sich bei Analysen und Zersetzungen wie oben gesagt zusammengesetzt zeigte; das sind etwa 75 % der Theorie. Aus Wasser kristallisiert erhält man die Säure als schwach gelbliche Tafeln von Schmelzpunkt 136°. Wahrscheinlich ist die völlig reine Säure farblos, aber es ist mir noch nicht gelungen, sie von einer winzigen Spur von Trithiocarbondiglykolsäure zu befreien. Durch Umkristallisieren aus Wasser ist dies nicht möglich zu erreichen, da die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur darin zersetzt zu werden scheint.

0,2473 g Substanz gaben 0,2568 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,1746 g Substanz gaben 0,3919 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,56	28,32 %
H	2,86	2,83 „
S	30,50	30,82 „.

Beim Titrieren mit 0,1058 n-Natronlauge verbrauchten:
0,2517 g Subst.: 22,45 cm³ Alkali. — Äquiv.-Gew. gef. 105,9. — Ber. 105,0
0,4328 „ „ 38,80 „ „ „ „ „ 105,4 „ „

Bei Versuchen, die Löslichkeit der Säure in Wasser zu bestimmen, konnte ich nicht übereinstimmende Werte erhalten, wahrscheinlich wegen schon bei dieser Temperatur, + 18°, stattfindender Zersetzung. Sie dürfte etwa 1 : 30 sein.

Die Säure gibt ein gut kristallisierendes, saures Natriumsalz, das in gelben, dicken Tafeln erhalten wird. Seine Farbe und die Analysen zeigen jedoch, daß die Kristalle einige Verunreinigungen enthalten.

0,3759 g Substanz gaben 0,0870 g Na_2SO_4.
0,4695 g Subst. verbrauchten zur Neutralisierung 15,00 cm³ 0,1058 n-Natronlauge.

	Berechnet mit $4H_2O$:	Gefunden:
Na	7,57	7,51 %
Äquiv.-Gew.	305,1	295,8.

Auch den Äthylester habe ich dargestellt. Er kristallisiert in dicken, gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 34°—35°.

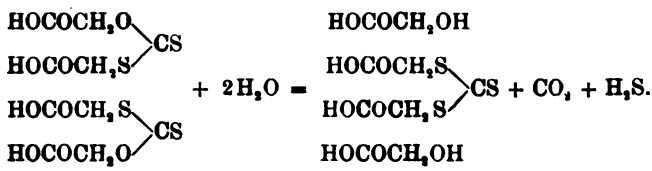
Zersetzungen der Säure.

5 g der Säure wurden in etwa 25 cm³ warmem Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Sogleich begann eine lebhafte Gasentwickelung. Das Gas wurde wie bei der Xanthogenessigsäure als ein Gemisch von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff erkannt. Als der Geruch von Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden war, wurde das Erhitzen unterbrochen. Beim Erkalten kristallisierte Trithiocarbondiglykolsäure aus. Nach dem Absaugen von dieser wurde die Mutterlauge erwärmt und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Beim Erkalten wurden Kristalle von glykolsaurem Kalk erhalten.

0,2940 g Substanz gaben 0,1494 g $CaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	15,26	14,98 %.

In der Mutterlauge von diesem Salz konnten beträchtliche Mengen von Thioglykolsäure nachgewiesen werden. Die Ausbeuten von den Zersetzungsprodukten waren: Trithiocarbondiglykolsäure ber. 2,7 g, erhalten 1,8 g. — Glykolsaurer Kalk ber. 3,0 g, erhalten 2,1 g. Die Reaktion entspricht der folgenden Formel:



Trithiocarbondi-α-laktylsäure.
(Thiocarbonyl-di-α-thiolaktylsäure.)

306 g (= 2 Mol.) α-Brompropionsäure wurden mit Pottasche neutralisiert und zu einer Lösung von einem Molekül Kaliumtrithiocarbonat in etwa 300 g Wasser gesetzt. Als die unter gelinder Wärmeentwickelung stattfindende Reaktion abgeschlossen war, wurde die Trithiocarbondi-α-laktylsäure mit Chlorwasserstoffsäure frei gemacht. Sie wurde dabei als rotgelbes Öl erhalten. Nach einer Stunde oder früher war das Öl in einen Brei von gelben Kristallen verwandelt. Beim Absaugen zeigte es sich indessen, daß nicht alles Öl kristallisiert war: Es wurden 120 g Kristalle abgeschieden und gleich viel wog das zurückgebliebene Öl. Die Kristalle konnten ohne Schwierigkeit aus Wasser umkristallisiert werden, aber das Öl wollte nicht erstarren. Einige Tropfen davon wurden auf einem Uhrglas in den Exsikkator gestellt und darin kristallisierte es. Beim Impfen des Öles mit einigen von diesen Kristallen fing dieses an zu kristallisieren, was aber sehr langsam geschah. Nach einigen Wochen konnten etwa 30 g Kristalle abgesaugt werden, nach noch zwei Wochen ebenso viel usw., so daß jetzt beinahe die ganze Partie in kleine hellgelbe Kristalle verwandelt ist. Es ist somit wahrscheinlich, daß diese Säure in zwei Modifikationen existiert, von denen wohl die eine als Racem-, die andere als Mesoform anzusehen ist. Wie es sich mit der Spaltbarkeit in optisch aktive Komponenten verhält, erübrigt noch zu untersuchen. Festgestellt ist es jedenfalls, daß die

Trithiocarbondi-α-laktylsäure bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, und nicht, wie Biilmann glaubt, flüssig.

Auch einige andere Säuren mit drei Schwefelatomen habe ich dargestellt, wie die Trithiocarbondi-β-laktylsäure, gelb und nur in einer Form erhalten, die Äthyltrithiocarbonglykolsäure, $C_2H_5S.CS.SCH_2COOH$, und andere, jedoch ohne jetzt etwas näheres über sie mitteilen zu können.

Es erübrigt noch einige Worte über ein von Biilmann[1]) beschriebenes Salz $K_6C_3O_2S_5H_2$ zu sagen. Das Salz hat er durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kaliumsulfid oder Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung dargestellt und mehrere Analysen gemacht, die sehr unregelmäßige Werte lieferten, aber ziemlich übereinstimmend das Verhältnis $S:K = 1{,}33$ gaben. Schließlich hat er durch Trocknen in einem dafür speziell konstruierten Apparate eine Substanz erhalten, die die folgende Analysenziffern gab:

	Berechnet für $K_6C_3O_2S_5H_2$:	Gefunden:
K	41,84	42,17 %
S	45,69	45,73 „
C	6,41	6,85 „
H	0,36	nicht bestimmt!!

Wie aus der Formel hervorgeht, stimmen die Werte für Kalium und Kohlenstoff gleich gut für Kaliumtrithiocarbonat K_2CS_3; nur auf die Schwefelbestimmung stützt also Biilmann seine Formel. Übrigens hat er keinerlei Beweis dafür geliefert, daß das, was er analysiert hat, wirklich ein chemisches Individuum gewesen ist.

Wegen einer Untersuchung über Trithiocarbonate, die ich begonnen, lange ehe ich Biilmanns Abhandlung gelesen hatte, stellte ich dasselbe Salz in derselben Weise dar, und da es mit chloressigsaurem Kali Trithiocarbondiglykolsäure in sehr guter Ausbeute und von außerordentlicher Reinheit gab, war ich sicher, daß das Salz Trithiocarbonat war. Indessen habe ich auch einen Versuch von Biilmann wiederholt: 10 g Kaliumhydroxyd wurden in 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wonach eine Lösung von 5 cm³ Schwefelkohlenstoff in 50 cm³ absolutem Alkohol zu-

[1]) Biilmann, a. a. O. S. 31 u. flg.

gefügt wurde. Sogleich wurde ein kristallinischer, rotgelber Niederschlag erhalten. Nach scharfem Absaugen wurde eine kleine Portion des Salzes über Nacht im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und dann analysiert.

0,4578 g Substanz gaben 0,4310 g K_2SO_4.
0,0591 g Substanz gaben 0,2085 g $BaSO_4$.
0,0820 g Substanz gaben 0,2927 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
K	41,98	42,32	— %
S	51,57	48,44	49,01 „.

Diese Analysen zeigen, daß man ohne Schwierigkeit ein Salz erhalten kann, das mehr Schwefel enthält als das Biilmanns, daß also seine Behauptung über Kristallwassergehalt nicht richtig ist. Sie zeigen auch, daß man reines Trithiocarbonat erhält, das sich im Exsikkator etwas oxydiert hat, wofür etwas zu viel Kalium und zu wenig Schwefel erhalten worden ist. — Wird in der Mutterlauge vom Kaliumtrithiocarbonat mit Äther gefällt, so erhält man eine gelbe Kristallmasse, die ich in folgender Weise als aus Trithiocarbonat und Xanthogenat bestehend erkannt habe: Das Salz wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit chloressigsaurem Kali versetzt. Nach einigen Stunden wurde Schwefelsäure zugesetzt, wodurch 4 g weißgelbe Säure niedergeschlagen wurde. Nach dem Pulverisieren und Auslaugen mit kaltem Chloroform wurde dieses Säuregemisch in 1,2 g in Chloroform ungelöste Trithiocarbondiglykolsäure, Schmelzpunkt nach Umkrystallisierung 174°, und 2,8 g darin gelöste Xanthogenessigsäure, Schmelzpunkt nach Umkristallisierung 56°, getrennt.[1])

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung erhält man also hauptsächlich Kaliumtrithiocarbonat und Schwefelwasserstoff nebst etwas Kaliumxanthogenat. Ein Salz von der Formel $K_6C_3O_2S_6H_2$ wird nicht erhalten.

Lund, Universitätslaboratorium, Januar 1905.

[1]) Biilmann, a. a. O. S. 33. 4°.

[1]) Biilmanns Methode, S. 23, um Trithiocarbondiglykolsäure von Xanthogenessigsäure durch Behandeln der Kaliumsalze mit Alkohol zu separieren, ist nicht befriedigend, da sie umständlich und unsicher ist. Mit Eisessig oder Chloroform gelingt es viel besser, diese Säuren von einander zu trennen.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXII. Über einige Adsorptionsverbindungen des colloïdalen Silbers und anderer anorganischer Colloïde mit organischen Colloïden;

von

A. Lottermoser.

In einer Abhandlung über das Carey Leasche Silber[1]), welche die Einwirkung von Elektrolyten auf das flüssige Hydrosol desselben zum Gegenstand hatte, machten E. von Meyer und ich die Bemerkung[2]), daß Eiweißsubstanzen die Überführung des flüssigen Silberhydrosoles in das Gel durch Elektrolyte verhindern und daß „auch die Ausscheidung von Silber beim Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung von milchsaurem oder zitronensaurem Silber mit Traubenzucker durch vorherigen Zusatz von Eiweiß verhindert oder stark verzögert" wird, indem „eine tief rotbraune Lösung" entsteht.

Ferner hatte schon Carey Lea[3]) einige Silberpräparate als flüssige Hydrosole gewonnen, die als Vorläufer aller übrigen, mit Hilfe beständiger organischer Colloïde dargestellten Arten des colloïdalen Silbers angesehen werden können. Es sind die durch Reduktion von Silbernitrat mit alkalischer Dextrin- bezw. Tanninlösung erhaltenen tiefbraunen flüssigen Silberhydrosole, von denen er zwar keine festen Hydrosole dargestellt hat, deren Gele aber, welche vorzugsweise durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mit Mineralsäuren entstehen, nach seinen Angaben auch nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser noch 8—10 % organische Substanz enthielten. Dieses Verhalten beweist, daß diese organische Substanz in dem Präparate in gewisser Beziehung zum colloïdalen Silber steht, so zwar, daß das letztere die Eigenschaften des organischen Colloïds

[1]) Dies. Journ. [2] **56**, 241—247 (1897).

[2]) Das. Seite 242 u. Fußnote.

[3]) Amer. Journ. of Science [3] **41**, 482.

angenommen hat, während gleichzeitig auch noch seine Eigenschaften dem Präparate anhaften. Immerhin tritt das Verhalten des organischen Colloïds als des beständigeren der beiden am deutlichsten hervor.

Nach dem Vorgange von van Bemmelen und W. Biltz[1]) bezeichnet man derartige Colloïdgemische mit dem Namen Adsorptionsverbindungen. Später hat dann Lobry de Bruyn[2]) verschiedene chemische Reaktionen, unter anderen auch die Reduktion von Silbernitrat in Gelatinelösungen mit Formaldehyd ausgeführt, und hat ebenfalls nachgewiesen, daß keine Ausscheidung eines unlöslichen Reaktionsproduktes, sondern die Bildung eines flüssigen Hydrosoles desselben, im speziellen Falle also des Silberhydrosoles, stattfindet. In seiner Abhandlung verweist er auf einige Beobachtungen anderer Forscher, deren eine sich im Ederschen Handbuche der Photographie zitiert findet, und zwar von Hardwich (1860), welcher darauf hinweist, daß Gelatine die Ausscheidung von Brom- und Chlorsilber verhindert, und von Liesegang, welcher ungefähr zu gleicher Zeit wie Lobry de Bruyn eine Abhandlung über Reaktionen in Gallerten veröffentlichte.

Gleichzeitig habe auch ich[3]) die Anwendung organischer Colloïde (Eiweiß, Gelatine, Gummi arabicum) auf die Darstellung des Quecksilberhydrosoles versucht, allerdings in diesem einen Falle ausnahmsweise ohne Erfolg. Nach meinen Erfahrungen und in Übereinstimmung mit Lobry de Bruyn habe ich demgemäß in meiner zusammenfassenden Abhandlung über anorganische Colloïde[4]) E. von Meyers und meine oben zitierte Bemerkung dahin verallgemeinert, daß auch Gelatine, Agar-Agar, Gummi arabicum dieselbe Wirkung wie Eiweiß ausüben: „Die Gegenwart des beständigen Colloïds verhindert den Übergang des zuerst in colloïdalem Zustand entstehenden Silbers in unlösliches.“ Es war also hiermit deutlich die Wirkung des beständigen Colloïds als Schutzcolloïd für das unbeständigere ausgesprochen.

---

[1]) Ber. 37, 1095.

[2]) Séance de l'Acad. Roy. des Sc. du 25. juin 1898 und Rec. des trav. chim. des Pays-Pas 19, 256.

[3]) Dies. Journ. [2] 57, 484 (1898).

[4]) Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Ahrens, Bd. VI (1901).

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXII. Über einige Adsorptionsverbindungen des colloïdalen Silbers und anderer anorganischer Colloïde mit organischen Colloïden;

von

A. Lottermoser.

In einer Abhandlung über das Carey Leasche Silber[1]), welche die Einwirkung von Elektrolyten auf das flüssige Hydrosol desselben zum Gegenstand hatte, machten E. von Meyer und ich die Bemerkung[2]), daß Eiweißsubstanzen die Überführung des flüssigen Silberhydrosoles in das Gel durch Elektrolyte verhindern und daß „auch die Ausscheidung von Silber beim Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung von milchsaurem oder zitronensaurem Silber mit Traubenzucker durch vorherigen Zusatz von Eiweiß verhindert oder stark verzögert" wird, indem „eine tief rotbraune Lösung" entsteht.

Ferner hatte schon Carey Lea[3]) einige Silberpräparate als flüssige Hydrosole gewonnen, die als Vorläufer aller übrigen, mit Hilfe beständiger organischer Colloïde dargestellten Arten des colloïdalen Silbers angesehen werden können. Es sind die durch Reduktion von Silbernitrat mit alkalischer Dextrin- bezw. Tanninlösung erhaltenen tiefbraunen flüssigen Silberhydrosole, von denen er zwar keine festen Hydrosole dargestellt hat, deren Gele aber, welche vorzugsweise durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mit Mineralsäuren entstehen, nach seinen Angaben auch nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser noch 8—10 % organische Substanz enthielten. Dieses Verhalten beweist, daß diese organische Substanz in dem Präparate in gewisser Beziehung zum colloïdalen Silber steht, so zwar, daß das letztere die Eigenschaften des organischen Colloïds

[1]) Dies. Journ. [2] **56**, 241—247 (1897).

[2]) Das. Seite 242 u. Fußnote.

[3]) Amer. Journ. of Science [3] **41**, 482.

angenommen hat, während gleichzeitig auch noch seine Eigenschaften dem Präparate anhaften. Immerhin tritt das Verhalten des organischen Colloïds als des beständigeren der beiden am deutlichsten hervor.

Nach dem Vorgange von van Bemmelen und W. Biltz[1]) bezeichnet man derartige Colloïdgemische mit dem Namen Adsorptionsverbindungen. Später hat dann Lobry de Bruyn[2]) verschiedene chemische Reaktionen, unter anderen auch die Reduktion von Silbernitrat in Gelatinelösungen mit Formaldehyd ausgeführt, und hat ebenfalls nachgewiesen, daß keine Ausscheidung eines unlöslichen Reaktionsproduktes, sondern die Bildung eines flüssigen Hydrosoles desselben, im speziellen Falle also des Silberhydrosoles, stattfindet. In seiner Abhandlung verweist er auf einige Beobachtungen anderer Forscher, deren eine sich im Ederschen Handbuche der Photographie zitiert findet, und zwar von Hardwich (1860), welcher darauf hinweist, daß Gelatine die Ausscheidung von Brom- und Chlorsilber verhindert, und von Liesegang, welcher ungefähr zu gleicher Zeit wie Lobry de Bruyn eine Abhandlung über Reaktionen in Gallerten veröffentlichte.

Gleichzeitig habe auch ich[3]) die Anwendung organischer Colloïde (Eiweiß, Gelatine, Gummi arabicum) auf die Darstellung des Quecksilberhydrosoles versucht, allerdings in diesem einen Falle ausnahmsweise ohne Erfolg. Nach meinen Erfahrungen und in Übereinstimmung mit Lobry de Bruyn habe ich demgemäß in meiner zusammenfassenden Abhandlung über anorganische Colloïde[4]) E. von Meyers und meine oben zitierte Bemerkung dahin verallgemeinert, daß auch Gelatine, Agar-Agar, Gummi arabicum dieselbe Wirkung wie Eiweiß ausüben: „Die Gegenwart des beständigen Colloïds verhindert den Übergang des zuerst in colloïdalem Zustand entstehenden Silbers in unlösliches.“ Es war also hiermit deutlich die Wirkung des beständigen Colloïds als Schutzcolloïd für das unbeständigere ausgesprochen.

---

[1]) Ber. 37, 1095.

[2]) Séance de l'Acad. Roy. des Sc. du 25. juin 1898 und Rec. des trav. chim. des Pays-Pas 19, 256.

[3]) Dies. Journ. [2] 57, 484 (1898).

[4]) Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Ahrens, Bd. VI (1901).

Inzwischen sind nun die schönen Arbeiten von Paal[1]) erschienen über die von ihm mit Hilfe der Alkaliabbauprodukte des Eieralbumins, des lysalbin- und protalbinsauren Natriums gewonnenen Hydrosole. Die besonders ausgezeichnete Schutzwirkung dieser Eiweißderivate ist in diesen Untersuchungen in der ausgiebigsten und erfolgreichsten Weise benutzt worden, um die flüssigen Hydrosole von für sich unbeständigen oder nur in äußerst geringer Konzentration darstellbaren Colloïden zu gewinnen, und diese weiter in feste Hydrosole überzuführen, die sich, ohne ihre Hydrosolnatur zu verlieren, in trockenem Zustande jahrelang aufbewahren lassen. Die Paalschen Körper sind natürlich, wie alle mit Schutzcolloïden hergestellten Hydrosole, nicht reine Verbindungen (oder Elemente), sondern enthalten mehr oder weniger von dem zur Darstellung verwendeten Schutzcolloïd (event. auch dessen Oxydationsprodukten) und haben dessen Eigenschaften angenommen, gehören also in die Klasse der Adsorptionsverbindungen.

Anschließend an meine früheren Bemerkungen, habe ich nun die Darstellung von anorganischen Colloïden bei Gegenwart organischer Colloïde, speziell die Reduktion von Silber, zum Zwecke der Gewinnung von Adsorptionsverbindungen seit geraumer Zeit durchgeführt und möchte im Folgenden die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung kurz mitteilen, indem ich auf eine spätere vollständigere Publikation, welche auch die Analysen der verschiedenen Präparate bringen soll, verweise.

Es wurde schon erwähnt, daß alkalische Silbernitratlösung bei Gegenwart von Eiweiß durch Reduktionsmittel in das Silberhydrosol übergeht, man hat also nicht nötig, zum Zwecke der Herstellung von Adsorptionsverbindungen des Silbers mit Eiweiß erst nach Paal den alkalischen Abbau des Eieralbumins und mit Hilfe der entstandenen Natriumsalze der Protalbin- bezw. Lysalbinsäure die Reduktion durchzuführen. Man kann vielmehr einfach der Eiweißlösung eine alkalische Silbernitratlösung, die die zur Vermeidung der Ausscheidung von Silberoxyd nötige Menge Ammoniak enthält, hinzufügen und

[1]) Ber. 35, 2195; 2206; 2219; 2224; 2236; Paal u. Amberger, Ber. 37, 124.

die Reduktion mit Formaldehyd, Traubenzucker usw. bewirken. Die rotbraune alkalische Flüssigkeit wird dann durch Dialyse von überschüssigem Alkali befreit und zeigt im allgemeinen ein ganz ähnliches Verhalten wie das Paalsche, durch Dialyse gereinigte flüssige Hydrosol des Silbers. In einigen Punkten sind aber doch Unterschiede der Eigenschaften zu bemerken, das ist aber nicht verwunderlich, da in Paals Präparaten lysalbin- oder protalbinsaures Natrium und deren Oxydationsprodukte enthalten sind, während bei Darstellung meines Präparates keine tiefergehende Spaltung des Albumins eingetreten ist. An Stelle des Eieralbumins kann man mit gleichem Erfolge als Schutzcolloïde andere Eiweißarten, z. B. Serumalbumin oder Caseïn verwenden. Die entstandenen Adsorptionsverbindungen des Silbers zeigen ganz ähnliche Eigenschaften, wie die mit Eieralbumin dargestellte mit geringen Unterschieden, die den geringen Verschiedenheiten der angewendeten Eiweißarten entsprechen. Zur Gewinnung eines dem Paalschen Präparate gleichartigen Körpers kann man übrigens auch so verfahren, daß man einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Eieralbuminlösung ammoniakalische Silbernitratlösung zufügt und dieses Gemisch dann anhaltend zum Sieden erhitzt. Dabei tritt die alkalische Spaltung des Albumins und gleichzeitig auch die Reduktion des Silbernitrats zum Silberhydrosol ein. Dieser Versuch eignet sich besonders gut zur Demonstrierung des Paalschen Verfahrens in der Vorlesung. Freilich ist dem entstandenen Hydrosole sowohl protalbin- als lysalbinsaures Natrium, und außer Silber wahrscheinlich noch etwas durch Abspaltung von Schwefel aus dem Albumin entstandenes Schwefelsilber enthalten. Es steht somit in naher Beziehung zu den von Loew[1]) aus Silberalbuminat dargestellten Präparaten.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie das Eiweiß der alkalischen Silbernitratlösung gegenüber zeigt auch eine Lösung von Stärke. Eine klare Stärkelösung gewinnt man nach Reinhardt[2]), wenn man Stärkemehl mit Alkali längere Zeit kocht. Als günstige Verhältnisse der Reagenzien habe ich

[1]) Ber. 16, 2707 (1883).

[2]) Ann. Chem. Pharm. 25, 37; Mohr-Classen, Lehrb. der Titriermethode, S. 304.

des Silberoxydes, eine Flüssigkeit von schmutzig-brauner Farbe, welches durch Reduktionsmittel in das Silberhydrosol übergeht. Dasselbe Resultat erreicht man auch bei Anwendung ammoniakalischer Silberlösung.

Durch Dialyse läßt sich das flüssige Hydrosol weitgehend von Elektrolyten befreien, das gereinigte Hydrosol kann durch Eindampfen in glänzende Lamellen eines festen Körpers übergeführt werden, die in der Regel ein festes Hydrosol darstellen; nur für den Fall, daß man zur Reduktion Formaldehyd verwendete, lösen sich diese Lamellen weder in Wasser, noch Ammoniak, nur längeres Erhitzen mit Natronlauge erzeugt wieder das ursprüngliche Hydrosol. Dieses Verhalten ist aber leicht erklärlich; denn Formaldehyd im Besonderen und auch andere Aldehyde machen Gelatine nach dem Eintrocknen vollkommen unlöslich. Es ist also notwendig, wenn man darauf ausgeht, ein festes Hydrosol des Silbers mit Gelatine zu gewinnen, ein Reduktionsmittel zu verwenden, welches die Gelatine nicht unlöslich macht (z. B. Traubenzucker). Gegen alle Elektrolyte ist dieses Hydrosolgemisch von einer hervorragenden Beständigkeit, es wird, soweit die letzteren nicht direkt auf metallisches Silber einwirken (wie HNO_3, HCl, $FeCl_3$, $HgCl_2$ usw.) überhaupt nicht verändert. Lobry de Bruyn erwähnt in seiner schon mehrfach herangezogenen Abhandlung kurz auch die Reduktionswirkung von Gelatine auf Silberlösung, auf die schon von Carey Lea hingewiesen worden sei. Ich kann diese Angaben vollständig bestätigen, es übertrifft die Reduktionskraft der Gelatine sogar um weniges die der Stärkelösung. Durch Erhitzen von Gelatine mit einer alkalischen Silberlösung kann man mit Leichtigkeit das Hydrosol des Silbers gewinnen, doch sei die nähere Beschreibung des Versuches und des entstehenden flüssigen und festen Hydrosoles auf später verschoben.

Auch Agar-Agar verhält sich ganz ähnlich wie Gelatine, doch ist die nähere Untersuchung dieses Präparates noch nicht beendet.

Es ist bekannt, daß beim Benetzen der Haut mit alkalischer Silberlösung dort sehr bald ein tiefbrauner Fleck entsteht, ebenso werden auch Mercuronitrat und Goldchlorid durch die Epidermis reduziert, indem dieselbe braun bezw. purpurrot gefärbt wird. Die tierische Haut besitzt somit nicht nur ein kräftiges Reduktionsvermögen, sondern sie ist auch im stande, als Colloïd Adsorptionsverbindungen mit anderen Colloïden einzugehen, wie die mit den aufgezählten Metallsalzen entstehenden Färbungen beweisen.

Ausgehend von dieser Beobachtung, habe ich mit dem im Handel befindlichen, zu Gerbsäurebestimmungen verwendeten

Hautpulver in alkalischer Lösung Reduktionsversuche an Silberlösungen angestellt, welche wenigstens teilweise den erwarteten Erfolg hatten. Hautpulver mit Natronlauge erhitzt, gibt eine etwas trübe Flüssigkeit mit eigentümlich basischem Geruche, mit welcher Silbernitrat sich zu colloïdalem Silberoxyd umsetzt, ohne daß auch nur eine Spur eines Niederschlages zu bemerken wäre. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit zum Sieden färbt sich dieselbe nach und nach tief braun, wodurch die Bildung des Silberhydrosoles erwiesen ist; bei längerem Erhitzen scheidet sich aber bald unlösliches Silber oft unter Spiegelbildung ab, ja selbst die Reduktion mit Formaldehyd in der Kälte bewirkt hier nur Abscheidung feinpulverigen grauen Silbers. Ob es möglich sein wird, mit Hautpulver ein haltbares Hydrosol des Silbers darzustellen, muß eingehenderen Versuchen vorbehalten bleiben, nach den gemachten Erfahrungen kann man aber schon hier sagen, daß die Schutzwirkung des Hautcolloïds bei weitem nicht so groß ist, als die der anderen bisher beschriebenen organischen Colloïde.

Es sind bisher nur Silberadsorptionsverbindungen als Typen der einzelnen Körper beschrieben worden, ich gedenke aber soweit als möglich die Untersuchung auch auf andere Metalle auszudehnen.

Paal und Voss[1]) haben mit Hilfe von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium eine Reihe von colloïdalen Silbersalzen als flüssige und feste Hydrosole gewinnen können. Bei Gegenwart von Gelatine hat Lobry de Bruyn nicht nur Silber und Silbersalze, sondern eine ganze Reihe anderer Colloïde, wie Jodblei, Kupferferrocyanid, Mangansuperoxydhydrat, Hydroxyde und Sulfide usf. als flüssige Hydrosole dargestellt.

Es ist klar, daß auch alle übrigen in dieser Mitteilung aufgeführten Colloïde die gleiche Wirkung wie Gelatine und die Paalschen Eiweißderivate ausüben. So ist es ein Leichtes, Silbernitrat mit Chlornatrium, Brom- und Jodkalium bei Anwesenheit z. B. löslicher Stärke zu den entsprechenden flüssigen Hydrosolen umzusetzen und diese durch Alkoholzusatz in beständige feste Hydrosole, die sich auch trocknen lassen, überzuführen. Und diese Reaktion läßt sich auf beliebige andere Colloïde ausdehnen.

Zum Schlusse möchte ich noch ein Präparat erwähnen, das vielleicht ein besonderes Interesse verdient. Die Stärkelösung zeigt, sowie sie durch Erhitzen des alkalischen Stärkekleisters gewonnen ist, natürlich nach Neutralisation des Alkalis am besten mit verdünnter Essigsäure, in hervorragendem Maße

[1]) Ber. 37, 3862.

des Silberoxydes, eine Flüssigkeit von schmutzig-brauner Farbe, welches durch Reduktionsmittel in das Silberhydrosol übergeht. Dasselbe Resultat erreicht man auch bei Anwendung ammoniakalischer Silberlösung.

Durch Dialyse läßt sich das flüssige Hydrosol weitgehend von Elektrolyten befreien, das gereinigte Hydrosol kann durch Eindampfen in glänzende Lamellen eines festen Körpers übergeführt werden, die in der Regel ein festes Hydrosol darstellen; nur für den Fall, daß man zur Reduktion Formaldehyd verwendete, lösen sich diese Lamellen weder in Wasser, noch Ammoniak, nur längeres Erhitzen mit Natronlauge erzeugt wieder das ursprüngliche Hydrosol. Dieses Verhalten ist aber leicht erklärlich; denn Formaldehyd im Besonderen und auch andere Aldehyde machen Gelatine nach dem Eintrocknen vollkommen unlöslich. Es ist also notwendig, wenn man darauf ausgeht, ein festes Hydrosol des Silbers mit Gelatine zu gewinnen, ein Reduktionsmittel zu verwenden, welches die Gelatine nicht unlöslich macht (z. B. Traubenzucker). Gegen alle Elektrolyte ist dieses Hydrosolgemisch von einer hervorragenden Beständigkeit, es wird, soweit die letzteren nicht direkt auf metallisches Silber einwirken (wie HNO_3, HCl, $FeCl_3$, $HgCl_2$ usw.) überhaupt nicht verändert. Lobry de Bruyn erwähnt in seiner schon mehrfach herangezogenen Abhandlung kurz auch die Reduktionswirkung von Gelatine auf Silberlösung, auf die schon von Carey Lea hingewiesen worden sei. Ich kann diese Angaben vollständig bestätigen, es übertrifft die Reduktionskraft der Gelatine sogar um weniges die der Stärkelösung. Durch Erhitzen von Gelatine mit einer alkalischen Silberlösung kann man mit Leichtigkeit das Hydrosol des Silbers gewinnen, doch sei die nähere Beschreibung des Versuches und des entstehenden flüssigen und festen Hydrosoles auf später verschoben.

Auch Agar-Agar verhält sich ganz ähnlich wie Gelatine, doch ist die nähere Untersuchung dieses Präparates noch nicht beendet.

Es ist bekannt, daß beim Benetzen der Haut mit alkalischer Silberlösung dort sehr bald ein tiefbrauner Fleck entsteht, ebenso werden auch Mercuronitrat und Goldchlorid durch die Epidermis reduziert, indem dieselbe braun bezw. purpurrot gefärbt wird. Die tierische Haut besitzt somit nicht nur ein kräftiges Reduktionsvermögen, sondern sie ist auch im stande, als Colloïd Adsorptionsverbindungen mit anderen Colloïden einzugehen, wie die mit den aufgezählten Metallsalzen entstehenden Färbungen beweisen.

Ausgehend von dieser Beobachtung, habe ich mit dem im Handel befindlichen, zu Gerbsäurebestimmungen verwendeten

Hautpulver in alkalischer Lösung Reduktionsversuche an Silberlösungen angestellt, welche wenigstens teilweise den erwarteten Erfolg hatten. Hautpulver mit Natronlauge erhitzt, gibt eine etwas trübe Flüssigkeit mit eigentümlich basischem Geruche, mit welcher Silbernitrat sich zu colloïdalem Silberoxyd umsetzt, ohne daß auch nur eine Spur eines Niederschlages zu bemerken wäre. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit zum Sieden färbt sich dieselbe nach und nach tief braun, wodurch die Bildung des Silberhydrosoles erwiesen ist; bei längerem Erhitzen scheidet sich aber bald unlösliches Silber oft unter Spiegelbildung ab, ja selbst die Reduktion mit Formaldehyd in der Kälte bewirkt hier nur Abscheidung feinpulverigen grauen Silbers. Ob es möglich sein wird, mit Hautpulver ein haltbares Hydrosol des Silbers darzustellen, muß eingehenderen Versuchen vorbehalten bleiben, nach den gemachten Erfahrungen kann man aber schon hier sagen, daß die Schutzwirkung des Hautcolloïds bei weitem nicht so groß ist, als die der anderen bisher beschriebenen organischen Colloïde.

Es sind bisher nur Silberadsorptionsverbindungen als Typen der einzelnen Körper beschrieben worden, ich gedenke aber soweit als möglich die Untersuchung auch auf andere Metalle auszudehnen.

Paal und Voss[1]) haben mit Hilfe von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium eine Reihe von colloïdalen Silbersalzen als flüssige und feste Hydrosole gewinnen können. Bei Gegenwart von Gelatine hat Lobry de Bruyn nicht nur Silber und Silbersalze, sondern eine ganze Reihe anderer Colloïde, wie Jodblei, Kupferferrocyanid, Mangansuperoxydhydrat, Hydroxyde und Sulfide usf. als flüssige Hydrosole dargestellt.

Es ist klar, daß auch alle übrigen in dieser Mitteilung aufgeführten Colloïde die gleiche Wirkung wie Gelatine und die Paalschen Eiweißderivate ausüben. So ist es ein Leichtes, Silbernitrat mit Chlornatrium, Brom- und Jodkalium bei Anwesenheit z. B. löslicher Stärke zu den entsprechenden flüssigen Hydrosolen umzusetzen und diese durch Alkoholzusatz in beständige feste Hydrosole, die sich auch trocknen lassen, überzuführen. Und diese Reaktion läßt sich auf beliebige andere Colloïde ausdehnen.

Zum Schlusse möchte ich noch ein Präparat erwähnen, das vielleicht ein besonderes Interesse verdient. Die Stärkelösung zeigt, sowie sie durch Erhitzen des alkalischen Stärkekleisters gewonnen ist, natürlich nach Neutralisation des Alkalis am besten mit verdünnter Essigsäure, in hervorragendem Maße

[1]) Ber. 37, 3862.

die Blaufärbung mit Jodlösung, sodaß eine solche Stärkelösung, noch dazu, da dieselbe nicht wie der Stärkekleister dem Verschimmeln und damit dem Unbrauchbarwerden ausgesetzt ist, besonders als Indikator bei den jodometrischen Titrationsmethoden empfohlen werden kann. Es ist nun möglich, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium oder einer alkoholischen Jodlösung eine ziemlich große Menge Jod der Stärke einzuverleiben. Das entstandene tief- und reinblaue flüssige Hydrosol erleidet durch Alkoholzusatz Umwandlung in das ebenfalls tiefblaue, feste Hydrosol, welches beim Waschen mit Alkohol und Äther jedesmal nur geringe Mengen, aber doch ständig Jod an diese Lösungsmittel abgibt. Durch Ausziehen im Soxheletapparate mit Alkohol kann man die Jodabgabe beschleunigen, sie ist aber auch nach längerer Zeit noch nicht vollständig, und der verbleibende Rückstand ist ein bräunlicher körniger Körper, der sich in Wasser wieder mit blauer Farbe löst, also noch immer Jod enthält.

Bemerkenswert ist bei diesem Versuche das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke durch Erhitzung. Auch Erwärmung der trockenen blauen Jodstärke im Kolben auf dem Wasserbade hat dieselbe Wirkung, es kehrt ebenfalls die blaue Farbe des Präparates beim Abkühlen nicht zurück, nur Auflösung desselben in Wasser bringt dieselbe wieder zum Vorschein. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Jod ziemlich fest, wenn auch nur als Adsorptionsverbindung, an Stärke gebunden ist. Daß keine chemische Verbindung des Jods mit Stärke vorliegt, ist schon wiederholt, und zwar von Küster[1]) und dann von W. Biltz[2]) bewiesen worden, da die Menge des aufgenommenen Jods abhängig von der Konzentration der Lösung ist. Es handelt sich also auch hier um eine Adsorptionsverbindung, und die oben angeführten Versuche bestätigen die früheren Forschungen.

Diese hier kurz in ihren hauptsächlichsten Umrissen beschriebenen Untersuchungen bedürfen in allen Teilen der Ergänzung und Vertiefung, dieselben sollen auch noch auf andere anorganische Colloïde und andere Schutzcolloïde ausgedehnt werden, um ein möglichst abgerundetes und vollständiges Bild derartiger Adsorptionsverbindungen zu bieten; ich werde deshalb später eingehend auf alle besprochenen Körper zurückkommen.

---

[1]) Ann. Chem. 283, 360.
[2]) Ber. 37, 719.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

51. Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen;[1])

von

E. Mohr.

Allgemeiner Teil.

Zur Beantwortung der Frage, ob eine Substanz eine racemische Verbindung (oder ein inaktives Gemenge) ist oder nicht, standen bis vor kurzem ausschließlich die bekannten von Pasteur, E. Fischer, Marckwald und Anderen ausgearbeiteten Methoden zur Verfügung, mittels deren aus der zu untersuchenden Substanz zum mindesten eine von den beiden optisch aktiven Komponenten isoliert wird, eine Aufgabe, deren Lösung bekanntlich manchmal Schwierigkeiten bereitet.

Vor einiger Zeit bedurfte ich zu einer Arbeit, die später besprochen werden soll, eines Spaltbarkeitsbeweises ohne direkte Spaltung.[2])

Einen solchen Spaltbarkeitsbeweis führt van t'Hoff an[3]); dieser Beweis beruht darauf, daß z. B. Weinsäure und Traubensäure gleiches elektrisches Leitvermögen haben. Da gerade diese Eigenschaft besonders empfindlich gegen Differenzen in der Struktur ist, ist die erwähnte Übereinstimmung nur vereinbar mit der Annahme, daß die aktive Säure die eine Komponente der inaktiven ist. Zu diesem Spaltbarkeitsbeweis muß man sich aber außer der zu untersuchenden inaktiven Substanz die eine aktive Komponente verschaffen, was oft nicht möglich ist; darum entspricht wohl der Nachweis eines Spaltbarkeitsbeweises ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen einem Bedürfnisse.

---

[1]) Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1905.

[2]) Vorläufige Mitteilung: Ber. 37, 2702, 3470 (1904).

[3]) Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 28 (1894).

Das Prinzip eines solchen Spaltbarkeitsbeweises hatten Kipping und Hall bereits im Jahre 1901 angegeben und durch einige Beispiele belegt.[1]) Diese Arbeit war mir entgangen, weil sich in den Registern der betr. Bände des chemischen Centralblattes (1901, I; 1904, I) unter den Bezeichnungen racemische Verbindung, Spaltbarkeitsbeweis, Spaltung, Stereoisomerie keine Hinweise nuf die Kippingschen Arbeiten finden. Wenn ich trotzdem meine in der gleichen Richtung ausgeführten Versuche ausführlich beschreibe, so geschieht das deswegen, weil ich glaube, mit größeren Substanzmengen gearbeitet zu haben als Kipping, und weil meine Versuche die Kippingschen in einigen Punkten ergänzen.

Zum besseren Verständnis des Folgenden soll zunächst das Prinzip des Kippingschen Spaltbarkeits- oder Asymmetriebeweises kurz erläutert werden. Handelt es sich z. B. um die Aufgabe, nachzuweisen, daß irgend eine Säure eine racemische Verbindung oder ein inaktives Gemenge ist[2]), so wird das Chlorid dieser Säure mit irgend einem äußerlich kompensierten Alkohol, primären oder sekundären Amin in Reaktion gebracht, so daß ein Ester oder ein substituiertes Säureamid entsteht. War das Säurechlorid äußerlich kompensiert, so ist das Reaktionsprodukt ein Gemisch zweier äußerlich kompensierter, strukturidentischer aber stereoisomerer Substanzen, die auf Grund ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften getrennt und isoliert werden können. Daß hier zwei äußerlich kompensierte Reaktionsprodukte entstehen, ist auf Grund folgender Überlegung leicht einzusehen: sowohl das linksdrehende als

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 442 (1901); Kipping u. Salway, das. 85, 438 (1904). Diese Mitteilungen wurden mir erst unmittelbar vor dem Abschluß der im vorliegenden Bericht beschriebenen Versuche bekannt.

[2]) Für solche Substanzen, bei denen unentschieden bleiben soll, ob sie racemische Verbindungen oder inaktive Gemenge sind, werde ich im Folgenden in Ermangelung eines besseren Ausdrucks die, namentlich im Englischen übliche Bezeichnung „äußerlich kompensiert" benutzen. Da die experimentelle Unterscheidung der Begriffe „racemische Verbindung" und „inaktives Gemenge" in den letzten Jahren wesentlich vervollkommnet ist, so haben diese Begriffe jetzt im höheren Maße als früher einen spezielleren, präzis definierbaren Inhalt; daher scheint mir ein Bedürfnis für diese allgemeinere Bezeichnung vorzuliegen.

auch das rechtsdrehende Säurechlorid reagiert mit links- und rechtsdrehendem Amin (bezw. Alkohol), also müssen folgende vier optisch aktive Reaktionsprodukte entstehen:

1. $dS + dA$
2. $dS + lA$
3. $lS + dA$
4. $lS + lA$;

1. und 4. bezw. 2. und 3. sind paarweise enantiomorph und treten daher zu je einer äußerlich kompensierten Substanz zusammen; denn auch hier entstehen enantiomorphe Substanzen in genau gleichen Mengen (s. S. 308). Da die beiden äußerlich kompensierten Substanzen [1 + 4] und [2 + 3] weder identisch noch enantiomorph zu einander sind, müssen sie nach unseren bisherigen Erfahrungen Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften aufweisen, auf Grund deren eine Trennung wenigstens theoretisch möglich sein muß.[1]) Sie stehen zu einander in ähnlichen Beziehungen wie z. B. die beiden inaktiven Kamphersäuren oder die beiden durch Anlagerung von Brom an Zimmtsäuren entstehenden inaktiven Zimmtsäuredibromide.

Den beiden im speziellen Teile beschriebenen stereoisomeren Säureamiden, welche aus α-Phenyläthylamin, $C_6H_5.CH(CH_3).NH_2$, und Benzyläthylessigsäurechlorid, $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).COCl$, entstehen, kommen daher folgende, sterisch zu deutende Projektionsformeln zu:

$$\begin{array}{cccc} C_7H_7 & C_6H_5 & C_2H_5 & CH_3 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H.C.CONH.C.H & + & H.C.CONH.C.H \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_2H_5 & CH_3 & C_7H_7 & C_6H_5 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{cccc} C_7H_7 & CH_3 & C_2H_5 & C_6H_5 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H.C.CONH.C.H & + & H.C.CONH.C.H \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_2H_5 & C_6H_5 & C_7H_7 & CH_3 \end{array}$$

[1]) Erlenmeyer jun. hat gelegentlich (Ber. 35, 1941 [1902]) die Vermutung ausgesprochen, daß zwei solche äußerlich kompensierte Substanzen unter Umständen vielleicht zu einer „racemischen Verbindung" zusammentreten. Solange derartige „racemische Verbindungen" nicht genauer experimentell definiert und charakterisiert werden können, scheint mir ihre Existenz recht problematisch zu sein.

Die Verteilung der beiden Formeln auf die beiden Substanzen ist natürlich noch nicht möglich.

Hinsichtlich der Geschwindigkeiten, mit denen die vier oben erwähnten optisch aktiven Substanzen nebeneinander entstehen, ist zunächst hervorzuheben, daß in Übereinstimmung mit einem bekannten, bisher immer bestätigten Erfahrungsatz die beiden Reaktionsprodukte optisch inaktiv befunden wurden. Dieser Befund beweist, daß von der Verbindung 1. genau soviel entstanden ist wie von 4. und von 2. genau soviel wie von 3.; er beweist also auch indirekt, daß die Geschwindigkeit, mit der 1. entsteht, genau gleich der ist, mit der 4. entsteht; analoges gilt von 2. und 3. Auch diese Tatsache steht mit den Erfahrungen, die bei anderen Reaktionen gemacht wurden, in bester Übereinstimmung.

Bei der Besprechung derselben Verhältnisse hat E. Fischer[1]) darauf hingewiesen, daß die beiden äußerlich kompensierten Reaktionsprodukte [1 + 4] und [2 + 3] im allgemeinen voraussichtlich in verschiedenen Mengen entstehen werden; denn wenn Säurechlorid und Amin gleich gerichtetes Drehungsvermögen haben (1. und 4.), sind die Chancen zum Zusammentritt (d. i. also die Reaktionsgeschwindigkeit) erfahrungsgemäß andere, als wenn beide Komponenten verschieden gerichtete Drehungsvermögen aufweisen (2. und 3.)[2])

Ein anschauliches Bild der Reaktion, die sich abspielt, wenn ein äußerlich kompensiertes Säurechlorid mit der äquivalenten Menge eines äußerlich kompensierten Amins zusammengebracht wird, bietet folgender Vergleich: in einem Kasten befinden sich eine große Zahl (z. B. 100) vollkommen gleiche linke Handschuhe und ebensoviel genau enantiomorphe rechte. In den Kasten greifen 100 vollkommen gleiche linke und 100 rechte Hände und jede sucht möglichst schnell in einen Handschuh zu fahren; eine rechte Hand fährt leicht und schnell in einen rechten Handschuh und ebenso schnell eine

[1]) Ber. 37, 2486 (1904).

[2]) Vergl. Einwirkung eines Enzyms oder eines Mikroorganismus auf eine äußerlich kompensierte Substanz und Esterifizierung einer racemischen Säure mit einem optisch aktiven Alkohol. Ber. 32, 2130; 3617 (1899).

linke in einen linken; die Reaktionsprodukte 1. und 4. (S. 307) werden also in genau gleichen Mengen entstehen. Einzelne Hände werden aber falsche Handschuhe ergreifen, und zwar wird das bei rechten Händen ebenso oft vorkommen wie bei linken; die Reaktionsprodukte 2. und 3. werden also auch in genau gleichen Mengen entstehen. Eine rechte Hand kann aber nur schlecht in einen linken Handschuh hinein, der Daumen findet keinen rechten Platz, und dasselbe gilt für eine linke Hand, die in einen rechten Handschuh hinein muß; also wird die Menge der Reaktionsprodukte 2. und 3. kleiner sein als die von 1. und 4. Vorausgesetzt wird, daß jede Hand nur eine bestimmte kurze Zeit unter den Handschuhen suchen und wählen darf, und nach Ablauf dieser Zeit den gerade ergriffenen Handschuh behalten muß. Natürlich soll hiermit nicht gesagt sein, daß die in reichlicherer Menge entstehende Substanz durch den Zusammentritt der in gleichem Sinne drehenden Komponenten entsteht; das entgegengesetzte kann ebensowohl der Fall sein.

Bei dem im experimentellen Teil besprochenen Beispiele konnte festgestellt werden, daß das Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte etwa 1 : 3 bis 1 : 4 sein mag; eine größere Genauigkeit konnte im vorliegenden Falle leider nicht erreicht werden; es wäre sehr dankenswert, wenn in Zukunft in ähnlichen Fällen der Bestimmung dieses Mengenverhältnisses besondere Aufmerksamkeit zugewendet wird, denn es handelt sich hier um eine Frage von praktischer Bedeutung: entsteht nämlich das eine Reaktionsprodukt in verhältnismäßig nur sehr geringer Menge, so kann es leicht übersehen werden; dann gibt also das Experiment eine scheinbar falsche Antwort auf die gestellte Frage. Diese Möglichkeit liegt besonders nahe, wenn die in geringerer Menge entstandene Substanz zufällig die leichter lösliche ist, denn die Isolierung dieses Bestandteiles durch fraktionierte Extraktion und Kristallisation ist im allgemeinen schwieriger und zeitraubender als die Auffindung und Isolierung des schwerer löslichen Bestandteils. Besonderes Interesse verdient aus demselben Grunde die Frage, in welchem Maße das Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Natur des Lösungsmittels usw.) abhängt.

Bei dieser Gelegenheit mag noch auf einen zweiten Umstand hingewiesen werden, der vielleicht gelegentlich Mißerfolge bei der Anwendung der Methode zur Folge haben kann. Es ist nämlich der Fall denkbar, daß die beiden Reaktionsprodukte zwar in nicht allzu verschieden großen Mengen entstehen, daß sie aber in ihren physikalischen Eigenschaften so geringe Unterschiede aufweisen, daß aus diesem Grunde die Trennung mißlingt. Wenn auf diesem Gebiete mehr Erfahrung gesammelt ist, wird man vielleicht auch die Frage beantworten können, ob großen Differenzen in der Bildungsgeschwindigkeit der beiden Reaktionsprodukte vielleicht auch große Differenzen in den physikalischen Eigenschaften der beiden Reaktionsprodukte parallel gehen.

Selbstverständlich involviert die Trennung der oben erwähnten beiden äußerlich kompensierten Reaktionsprodukte keine Spaltung in die optisch aktiven Komponenten, denn wenn man jedes einzelne der beiden Produkte für sich der hydrolytischen Spaltung unterwirft, erhält man unter allen Umständen die Komponenten im inaktiven Zustande zurück, wie ein Blick auf die Formeln 1. und 4. einerseits, 2. u. 3. andererseits (S. 307) lehrt.

Für den hier besprochenen Kippingschen Spaltbarkeitsbeweis können natürlich außer der Ester- und Amidbildung auch noch andere ähnliche Reaktionen verwendet werden (Hydrazonbildung usw.). Daß die einfachste Reaktion, die Salzbildung, im allgemeinen unbrauchbar ist, folgt aus Versuchen von Marckwald und Kipping. Marckwald[1]) hat gezeigt, daß inaktives Pipecolin und Traubensäure nur ein einziges, inaktives Salz liefert, obwohl nach der Ableitung von S. 307 zwei inaktive Salze entstehen sollten; auch die direkte Vereinigung gleicher Mengen von d-Pipecolin-d-Bitartrat und l-Pipecolin-l-Bitartrat einerseits und d-Pipecolin-l-Bitartrat und l-Pipecolin-d-Bitartrat andererseits lieferte immer nur das eine bereits erwähnte Racemat.

Ähnliches konstatierten Kipping und Hall[2]) beim mandelsauren Hydrindamin

---

[1]) Ber. 29, 47 (1896).

[2]) Journ. Chem. Soc. 79, 442 (1901).

auch hier liefern die beiden inaktiven Komponenten (Hydrindamin und Mandelsäure) bei ihrer Vereinigung nur ein einziges inaktives Salz.

Die auf den ersten Blick hin sehr auffallend erscheinende Tatsache, daß vier paarweise enantiomorphen, aktiven Substanzen nur eine einzige äußerlich kompensierte Verbindung entspricht, findet ihre Erklärung darin[1]), daß in den Lösungen solcher Salze elektrolytische und wohl auch hydrolytische Dissociation besteht; das Salz

$$dSdA + lSlA$$

kann sich infolgedessen durch Platzwechsel der Komponenten in das andere Salz

$$dSlA + lSdA$$

umwandeln, und umgekehrt. Es ist bekannt, daß sich unter solchen Umständen aus der Lösung nur das eine von beiden Salzen abscheidet, nämlich das schwerer lösliche. Ob man in anderen (nicht dissociierenden) Lösungsmitteln beide Racemate isolieren kann, darüber liegen noch keine Beobachtungen vor.

Hinsichtlich der Löslichkeit und des Schmelzpunktes ist bei den oben (S. 307 u. ff.) erwähnten, einander so nahestehenden Isomeren im allgemeinen bekanntlich zu erwarten, daß das höher schmelzende, in allen Lösungsmitteln weniger löslich ist als das niedriger schmelzende[2]), doch gilt dieses Gesetz nicht streng. Bei den beiden, im experimentellen Teil besprochenen stereoisomeren Formen des α-Phenyläthylamids der Benzyläthylessigsäure

konnte nachgewiesen werden, daß das höher schmelzende Isomere nicht nur in siedendem Petroläther, sondern auch in kaltem Benzol (bei $+5^0$ bis $+6^0$) weniger löslich ist, als das niedriger schmelzende Isomere. Leider war es noch nicht möglich, diese vergleichende Untersuchung auf andere Lösungsmittel auszudehnen, da die beiden Amide in den meisten

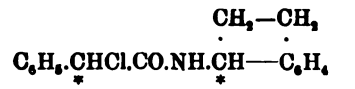
[1]) Kipping und Hall, Journ. Chem. Soc. 79, 448 (1901).

[2]) van t'Hoff, Vorlesungen über physikal. Chemie. II, 129—131.

organischen Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur sich recht reichlich auflösen.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Methode folgt eine Zusammenstellung der mir bisher bekannt gewordenen Beispiele mit allen wesentlichen Angaben.

Hydrindamide der Phenylchloressigsäure[1]),



Schmelzpunkt des schwerer löslichen Isomeren 149°—150°.
„ „ leichter „ „ 123°—124°.

Es scheint, daß die beiden Isomeren in ätherischer Lösung aus Säurechlorid und Amin (offenbar bei Gegenwart überschüssigen Hydrindamins) in ungefähr gleicher Menge entstehen. Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol, Extraktion und mechanische Trennung.

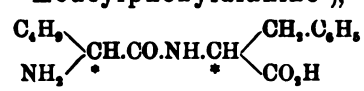
Hydrindamide der Benzylmethylessigsäure[2]),

Schmelzpunkt des in kaltem Äther anscheinend schwerer löslichen Isomeren: 119,5°.

Schmelzpunkt des in kaltem Äther anscheinend leichter löslichen Isomeren: 110°—111° bezw. 126° (dimorph).

Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol, Äther oder anderen Lösungsmitteln.

Leucylphenylalanine[3]),



Schmelzpunkt des schwerer löslichen Isomeren: 259°.
Schmelzpunkt des leichter löslichen Isomeren: 220°—223°.

---

[1]) Kipping u. Hall, Journ. Chem. Soc. 79, 445 (1901).
[2]) Kipping u. Salway, Journ. Chem. Soc. 85, 444 (1904).
[3]) Leuchs u. Suzuki, Ber. 37, 3807 (1904).

In dem rohen Gemisch der beiden Stereoisomeren scheint das leichter lösliche in etwa sechsmal größerer Menge enthalten zu sein, als das schwerer lösliche. Trennung durch Extraktion mit siedendendem 50-prozent. Alkohol.

Beim Aufbau anderer, ähnlicher Polypeptide haben E. Fischer und seine Mitarbeiter noch einige Substanzen aufgefunden, die in Übereinstimmung mit der Theorie Gemische zweier Stereoisomerer zu sein scheinen; doch konnte keine völlige Gewißheit hierüber gewonnen werden.[1]) In der Regel jedoch wurde statt der von der Theorie geforderten zwei Produkte nur eines gefunden;[2]) die Erkennung einer Substanz als Gemisch von Stereoisomeren scheint bei Substanzen dieser Körperklasse gelegentlich besondere Schwierigkeiten zu bereiten.[3]) Dafür spricht wohl auch die Tatsache, daß das aus inaktivem α-Bromisocapronylchlorid und optisch aktivem Tyrosin gewonnene α-Bromisocapronyl-l-tyrosin und Leucyl-l-tyrosin auch nur in je einer Modifikation aufgefunden werden konnte.[4])

α-Phenyläthylamide der Benzyläthylessigsäure[5]),

Schmelzpunkt des in kaltem Benzol und siedendem Petroleumäther schwerer löslichen Isomeren: 112°; des leichter löslichen Isomeren 85°—87°.

Das leichter lösliche Isomere entsteht in ätherischer Lösung bei Gegenwart wasserfreier Soda in beträchtlich (3 bis 4 mal) größerer Menge als das schwerer lösliche Isomere. Trennung durch fraktionierte Kristallisation und Extraktion mit siedendem Petroläther.

Zum Schlusse möchte ich noch auf einen allgemeineren Gesichtspunkt hinweisen: bei Benutzung der älteren Spaltbar-

---

[1]) α,δ-Dibromvalerylalanin, Ber. 37, 2844 (1904); Prolylalanin, das. 2845—2847; α-Bromisocapronylprolin, das. 3073.

[2]) Ber. 37, 2487 (1904).

[3]) Vergl. Ber. 37, 3307 (1904).

[4]) Ber. 37, 2497 (1904).

[5]) Ausführliche Angaben siehe im speziellen Teil.

keitsbeweise handelte es sich fast immer um den Nachweis, daß aus der zu untersuchenden inaktiven Substanz mit n asymmetrischen Atomen mindestens eine optisch aktive Substanz mit n asymmetrischen Atomen isoliert werden kann. Bei Anwendung des Kippingschen Spaltbarkeitsbeweises jedoch handelt es sich um den Nachweis, daß aus einer inaktiven Substanz mit n asymmetrischen Atomen bei geeigneten synthetischen Prozessen zwei strukturidentische inaktive Substanzen mit $n + 1$ asymmetrischen Atomen entstehen können. Der von O. Aschan erbrachte Nachweis[1]), daß eine Substanz mit zwei gleichartig asymmetrischen, fünfwertigen Stickstoffatomen in zwei strukturgleichen stereoisomeren, optisch inaktiven Modifikationen vorkommt, hat im Prinzip eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Kippingschen Spaltbarkeitsbeweise.

Spezieller Teil.

Zur Prüfung des im allgemeinen Teil besprochenen Prinzips wählte ich zunächst die Einwirkung eines äußerlich kompensierten Säurechlorids auf ein äußerlich kompensiertes Amin. Von den für diesen Zweck in Betracht kommenden Aminen scheint das α-Phenyläthylamin $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$ besonders geeignet zu sein, weil es leicht und schnell in beträchtlichen Mengen und in sehr reinem Zustande durch Reduktion des Acetophenonoxims dargestellt werden kann. Mehr Mühe machte die Beschaffung des Säurechlorids; das Molekül desselben muß möglichst einfach gebaut sein, damit Nebenreaktionen von vornherein ausgeschlossen sind; aus diesem Grunde entschied ich mich für das aus Malonsäureester darstellbare Benzyläthylessigsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).COCl$. Die Darstellung desselben in größeren Mengen ist ziemlich zeitraubend und auch mit ziemlich großen, unvermeidlichen Verlusten verknüpft, da zwischen Ausgangs- und Endpunkt 3 resp. 4 Zwischenstationen liegen. Da es nach den oben zitierten Angaben von Kipping und Hall scheint, daß bei der Ein-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 806 (1903).

wirkung von Phenylchloracetylchlorid auf überschüssiges Amin in ätherischer Lösung nur das an der Carbonylgruppe sitzende Chloratom mit der Aminogruppe reagiert[1]), so wird wohl in Zukunft für die Durchführung des Kippingschen Spaltbarkeitsbeweises das aus Mandelsäure leicht darstellbre und billige Phenylchloracetylchlorid in erster Linie in Betracht kommen.

Für die Darstellnng des Benzyläthylessigsäurechlorids aus Malonsäureester wurde absichtlich der Weg über den Benzylmalonsäureester eingeschlagen. Zwar ist die Ausbeute an Benzylmalonsäureester nicht glänzend, da bekanntlich[2]) nebenher immer auffallend große Mengen Dibenzylmalonsäureester entstehen; doch steht diesem Nachteil ein prinzipieller Vorteil gegenüber. Schlägt man nämlich den anderen Weg ein, indem man aus Malonsäureester zunächst Äthylmalonsäureester und hieraus Benzyläthylmalonsäureester darstellt, so hat man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß die Siedepunkte von Malonsäureester und Monoäthylmalonsäureester gar zu nahe bei einander liegen, während die Trennung des Malonsäureesters vom Monobenzylmalonsäureester leicht ist.[3]) Die Siedepunkte von Benzylmalonsäureester und Benzyläthylmalonsäureester liegen zwar so nahe beieinander[4]), daß eine scharfe Trennung durch fraktionierte Destillation ausgeschlossen erscheint; das schadet aber fast gar nichts, denn man kann durch Anwendung eines kleinen Überschusses von Jodäthyl erreichen, daß praktisch die ganze Menge Benzylmalonsäureester äthyliert wird.

Seit einiger Zeit liefert Kahlbaum tadellos reinen Benzylmalonsäureester, ein Umstand, der die Synthese des Benzyläthylessigsäurechlorids wesentlich erleichtert.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 445 (1901); ähnliche Beobachtungen haben mitgeteilt: Einhorn, Ann. Chem. 311, 156 (1900); E. Fischer und E. Otto, Ber. 36, 2107 (1903); E. Fischer, Ber. 36, 2983 (1903).

[2]) Fittig u. Röders, Ann. Chem. 256, 91 (1890).

[3]) Siedepunkt des Malonsäureesters 198°,
„ „ Monoäthylmalonsäureesters 207°,
„ „ Diäthylmalonsäureesters 230°,
„ „ Monobenzylmalonsäureesters 169° bei 12 mm,
„ „ Dibenzylmalonsäureesters 256° bei 30 mm.

[4]) Vergl. S. 331.

Außer den beiden stereoisomeren α-Phenyläthylamiden der Benzyläthylessigsäure

$$C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO.NH.CH(CH_3).C_6H_5$$

wurden zu Vergleichszwecken noch zwei nahe verwandte Säureamide dargestellt, nämlich das α-Phenyläthylamid und das Benzylamid der Hydrozimtsäure

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.NH.CH(CH_3).C_6H_5$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5.$$

Beide kommen, in Übereinstimmung mit der Theorie, nur in je einer Form vor, nicht in 2 stereoisomeren Modifikationen.

Zum Schluß ist noch zu erwähnen, daß einige Vorversuche angestellt wurden in der Absicht, statt des äußerlich kompensierten α-Phenyläthylamins ein äußerlich kompensiertes sekundäres Amin (z. B. Pipecolin) oder einen äußerlich kompensierten Alkohol (Benzoïn) für die vorliegenden Zwecke zu verwenden. Da inaktives Pipecolin schwieriger zugänglich erschien als Piperidin, wurde letzteres statt des ersteren verwendet, und aus demselben Grunde Hydrozimmtsäurechlorid statt Benzyläthylessigsäurechlorid. Diese Vorversuche (S. 324 ff.) wurden jedoch bald abgebrochen, weil diese Substanzen zu niedrigen Schmelzpunkt und zu große Löslichkeit zu haben scheinen.

Benzylamin (Mol.-Gew.: 107,11).

Benzaldoxim wurde nach der Beckmannschen Vorschrift[1]) dargestellt, aber nicht im Vacuum destilliert. Das rohe, trockene, von Äther möglichst befreite Oxim wurde in etwa der zehnfachen Menge käuflichen, absoluten Alkohols gelöst, und in diese Lösung Natrium (133 % der Theorie) in solchem Tempo eingetragen, daß die Lösung sich bis zum Sieden erwärmte und dauernd im gelinden Sieden blieb. Meist mußte zur Auflösung der letzten Natriumreste zum Schluß noch etwas Alkohol zugegeben und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt werden. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der erkaltete Rückstand mit Wasser aufgenommen und das ölig abgeschiedene Amin aus der stark alkalischen Lösung ausgeäthert. (Eine andere Art der Aufarbeitung siehe beim

[1]) Ber. 23, 1684 (1890).

α-Phenyläthylamin, S. 318.) Nachdem die ätherische Lösung mit Stangenkali gründlich getrocknet worden war, wurde der Äther aus einem zweihalsigen Kolben bei Atmosphärendruck abdestilliert; dann wurde der Rückstand mit einigen Stückchen festen Ätzkalis versetzt und das Amin im Wasserstoffstrom bei Atmosphärendruck aus einem Luftbad in eine mit umgekehrten (tarierten) Einschmelzröhrchen beschickte Brühlsche Vorlage destilliert, genau so wie es Lobry de Bruyn für das wasserfreie Hydrazin angegeben hat.[1]) Nach beendigter Destillation wurde der Kolben von der Brühlschen Vorlage abgenommen, letztere schnell luftdicht verschlossen, evakuiert und dann wieder mit Wasserstoff gefüllt; hierbei stieg das Amin in die kleinen tarierten Reservoire, die dann schnell zugeschmolzen und dann wiederum gewogen wurden. Man erhält so das Benzylamin als vollkommen farblose und wasserklare Flüssigkeit, völlig frei von Carbonat bezw. Carbaminat. Aus diesem Grunde ist die oben beschriebene Art der Destillation und Aufbewahrung für solche Amine warm zu empfehlen, die wie Benzylamin begierig Kohlendioxyd aus der Luft aufnehmen. Siedepunkt des Benzylamins bei 746—748 mm 178°—179° (unkorr.).

α-Phenyläthylamin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.NH_2;$$ Mol.-Gew.: 121,12.

Acetophenonoxim wurde nach der Auwersschen Vorschrift bereitet;[2]) Ausbeute 88—100 % der Theorie. Das mehrere Tage im Vakuumexsikkator getrocknete (aber meist wohl noch etwas feuchte) Oxim wurde in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium (133 % der Theorie) reduziert (genau wie das Benzaldoxim). Die Lösung wurde zunächst so verarbeitet, wie es bei der Darstellung des Benzylamins angegeben ist (S. 316); indessen zeigte sich namentlich bei Versuchen in größerem Maßstabe, daß es oft fast unmöglich ist, aus der natriumäthylathaltigen Lösung den unverbrauchten Alkohol hinreichend weitgehend abzudestillieren; äthert man dann nach Wasser-

[1]) Rec. trav. chim. 15, 176 (1896).
[2]) Ber. 22, 604 (1889).

zusatz aus, so geht natürlich viel Alkohol und wohl auch Wasser, ja sogar Natriumäthylat (oder -hydroxyd?) und etwas unverändertes Acetophenonoxim mit in den Äther. Daher wurde nun folgender Weg eingeschlagen: nachdem die letzten Natriumreste sich in der absolut alkoholischen Oximlösung aufgelöst hatten, wurde abgekühlt und unter guter Kühlung mit ca. sechsfach normaler Salzsäure schwach angesäuert. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, der Rückstand mit höchst konzentrierter Natronlauge unter guter Eiskühlung und schließlich noch mit festem Ätznatron bis zur Sättigung versetzt. Dann wurde das ölig ausgeschiedene Amin ausgeäthert, die ätherische Lösung mit festem Ätzkali getrocknet, der Äther abdestilliert und das so isolierte Amin im Wasserstoffstrom bei Atmosphärendruck abdestilliert, so wie es beim Benzylamin angegeben wurde (S. 317). Auch dieses Amin[1]) wurde so als völlig farblose und völlig wasserklare Flüssigkeit gewonnen.

Siedepunkt:
bei 13 mm 71°,
bei 748,5 mm 184° (Thermometer bis − 20° i. D.),
bei 751 mm 186°—187,5° (Thermom. bis + 100° i. D.),
bei 753 mm 187° (Thermom. bis + 100° i. D.).

Über die Einwirkung von kochender, verdünnter Salzsäure auf α-Phenyläthylamin.

1,57 g α-Phenyläthylaminchlorhydrat [10 M-M] wurde 15 Stunden hindurch mit 30 ccm etwa sechsfach normaler Salzsäure (180 M-M) am Rückflußkühler gekocht; dann wurde die erkaltete Lösung alkalisch gemacht und sofort am absteigenden Kühler erwärmt; mit dem Kühler war luftdicht eine Péligotsche Vorlage verbunden, die 11 ccm etwa 0,55-fach normaler Salzsäure enthielt. Nachdem etwa 10 bis 20 Tropfen in die Vorlage getropft waren, wurde der Inhalt

[1]) Das so dargestellte α-Phenyläthylamin erwies sich bei der Behandlung mit Wasser, Äther und Kohlendioxyd als frei von sekundärem Amin (s. Franzen, Habilitationsschrift, Heidelberg, 1904, S. 44 u. ff.).

[2]) Mit „M-M" wird künftighin „Milligrammmolekulargewicht" bezw. „Millimol" bezeichnet.

dieser Vorlage auf dem Dampfbad bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde mit einem Tropfen Wasser, einem Tropfen verdünnter Salzsäure und weniger als einem Tropfen Platinchloridlösung versetzt; nach kurzer Zeit waren Oktaëder, und zwar nur Oktaëder, auskrystallisiert (Platinsalmiak). Hierzu sei bemerkt, daß das Platindoppelsalz des α-Phenyläthylamins in Wasser leichter löslich ist als Platinsalmiak[1]) und daß es immer in fächer- und büschelartig zusammengewachsenen, anscheinend schiefwinkeligen, gelben Täfelchen auskristallisiert, die unter dem Mikroskop vom Platinsalmiak leicht unterschieden werden können. Eine Wiederholung des Versuchs führte zu demselben durchaus eindeutigen Resultat.

Das zu diesen Versuchen verwendete α-Phenyläthylaminchlorhydrat war frei von Acetophenonoxim, denn als eine Probe etwa 2 Minuten lang mit verdünnter Salzsäure gekocht worden war, war nach Zusatz von überschüssigem Alkali und etwas Fehlingscher Lösung keine Reduktion zu bemerken. Ein Parallelversuch mit reinem Acetophenonoxim zeigte deutlich, daß diese Probe hinreichend sicher ist. Zum Schluß wurde noch 1,57 g α-Phenyläthylaminchlorhydrat (10 M-M) mit 10 ccm 5,8-fach normaler Natronlauge (58 M-M) und 30 ccm Wasser versetzt und genau so destilliert wie es auf S. 318 angegeben ist. Der Inhalt der Péligot-Vorlage erwies sich als völlig ammoniakfrei: kein einziger Oktaëder war mittels des Mikroskops aufzufinden, sondern nur die charakteristischen, zu Rosetten und Fächern zusammengewachsenen Blättchen des α-Phenyläthylaminsalzes. Hierdurch wird bewiesen, daß das zu diesen Versuchen verwendete α-Phenyläthylaminchlorhydrat hinreichend salmiakfrei war; andererseits folgt aus diesem Versuch, daß das bei der ersten Versuchsreihe (S. 318) nachgewiesene Ammoniak während des 15-stündigen Kochens aus dem Chlorhydrat durch die Salzsäure abgespalten worden sein muß. Das andere Spaltungsprodukt, das Phenylmethylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$, nachzuweisen, habe ich nicht versucht; daß Benzylalkohol in Wasser von Zimmertemperatur nicht unbeträchtlich löslich ist, ist

[1]) Tafel, Ber. 19, 1930 (1886).

schon lange bekannt.[1]) Auch Phenylmethylcarbinol [aus Acetophenon durch Reduktion gewonnen[2])] löst sich in Wasser, besonders reichlich in der Siedehitze. Die siedend heiß gesättigte wäßrige Lösung, welche nach einer rohen Bestimmung etwa 3 % Carbinol enthalten mag, trübt sich beim Abkühlen milchig weiß bis zur Undurchsichtigkeit. Da bei den oben besprochenen Versuchen sicher nur ein verhältnismäßig kleiner Bruchteil des α-Phenyläthylamins in Ammoniak und Carbinol gespalten wurde, ist es nicht wunderbar, daß das Carbinol nicht aufgefunden wurde.

Betr. weiterer Beobachtungen, welche ziemlich weitgehende hydrolytische Spaltung des α-Phenyläthylamins wahrscheinlich machen, s. S. 330 und 352.

Vor einiger Zeit teilte Darapsky mit[3]), daß Benzhydrylhydrazin, $(C_6H_5)_2$:CH.NH.NH_2, durch kochende, verdünnte Salzsäure äußerst leicht in Hydrazin und Benzhydrol gespalten wird, daß hingegen Benzhydrylamin unter denselben Bedingungen kein Ammoniak abspalte. An einem von Herrn Dr. Darapsky dargestellten, sehr schön krystallisierten Präparate von Benzhydrylaminchlorhydrat, für welches ich Herrn Dr. Darapsky auch an dieser Stelle bestens danke, habe ich die Einwirkung heißer Mineralsäure untersucht. Die Versuchsreihe wurde genau so durchgeführt wie beim α-Phenyläthylamin: 2,20 g Salz (10 M-M) wurde mit 50 ccm etwa sechsfach normaler Salzsäure (ca. 300 M-M) 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht; das abgespaltene Ammoniak konnte durch die charakteristischen Oktaëder des Platinsalmiaks unzweideutig nachgewiesen werden; der Betrag der Spaltung scheint jedoch ebenso wie beim α-Phenyläthylamin unter ähnlichen Bedingungen nicht sehr groß zu sein.

---

[1]) R. Meyer, Ber. 14, 2394 (1881).

[2]) Klages u. Allendorf, Ber. 31, 1003 (1898). Der Brechungsindex des Carbinols ist 1,524—1,527 bei 17°.

[3]) Dies. Journ. [2] 67, 119, 129, 180 (1903).

Benzoylderivat des α-Phenyläthylamins.[1])
(Mol.-Gew. 225,2).

Eine Probe des zu den vorliegenden Versuchen verwendeten α-Phenyläthylamins wurde nach Schotten-Baumann in wäßriger Lösung benzoyliert. Das Benzoylderivat kristallisiert aus erkaltendem, passend verdünntem Alkohol in weißen, seideglänzenden Nadeln, die von einem Punkte radial nach allen Richtungen wachsen; schmilzt bei 120°—121° ohne Zersetzung; Kann und Tafel geben 120° an.

0,2289 g Substanz gaben 12,80 ccm N bei 14,4° und 752,0 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}ON$:	Gefunden:
N	6,2	6,5 %.

α-Phenyläthylharnstoff, $C_6H_5.CH(CH_3).NH.CO.NH_2$[2])
(Mol.-Gew.: 164,17).

Darstellung nach Kann und Tafel; aus der wäßrigen Lösung der Komponenten scheidet sich der Harnstoff in Form schneeweißer, kugeliger Kristallaggregate von mehreren Zentimeter Durchmesser ab, bis schließlich die ganze Masse einen dicken Kristallbrei bildet; Ausbeute an trockenem Rohprodukt 85 % der theoretischen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus siedendem Benzol umkristallisiert.

0,2211 g Substanz gaben 32,25 ccm N bei 11,8° und 751,2 mm.

	Berechnet für $C_9H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	17,1	17,0 %.

Der Harnstoff schmilzt bei 137° ohne Zersetzung, bei 217° begann langsame Gasentwickelung, bei 245° war die Flüssigkeit schwach gelblich braun gefärbt. Der Harnstoff ist gut umkristallisierbar aus wenig siedendem Essigester oder viel siedendem Benzol (auf 1,0 g Harnstoff etwa 79 ccm natriumtrockenes Benzol; beim Erkalten kristallisiert 0,89 g als Schwamm feiner, weißer Nädelchen wieder aus); in siedendem Toluol und Xylol löst sich der Harnstoff wesentlich reichlicher als in siedendem Benzol; sehr reichlich löslich in siedendem Wasser; die hinreichend konzentrierte Lösung scheidet beim

[1]) Kann u. Tafel, Ber. 27, 2308 (1894).
[2]) Das.

Erkalten den Harnstoff zunächst ölig in Form einer Emulsion aus, die bei weiterer Abkühlung schnell kristallinisch wird; äußerst leicht lösich in kaltem Aceton; umkristallisierbar, aber nicht sehr bequem, aus sehr wenig siedendem Alkohol oder Chloroform; sehr schwer löslich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

Hydrozimmtsäurechlorid (Mol.-Gew.: 168,52).

Wedekinds Angaben[1]) über die Darstellung des Hydrozimmtsäurechlorids fand ich erst nach Beendigung der vorliegenden Versuche. Meine Beobachtungen weichen von denen Wedekinds in einigen Punkten ab, aus Gründen, die mir unbekannt sind.

1. Darstellung mittels Phosphorpentachlorid ohne Chloroformzusatz. 200 M-M Hydrozimmtsäure = 30,0 g (Kahlbaum) wurden mit 202 M-M Phosphorpentachlorid (42,0 g) gemischt; das Phosphoroxychlorid wurde bei Atmosphärendruck[2]) abdestilliert und die im Kolben zurückgebliebene schwarze Flüssigkeit (ohne vorhergehende Filtration; vgl. Wedekind) im Wasserstoffstrom im Vakuum fraktioniert destilliert. Zunächst ging ein geringer Vorlauf über (wenige Tropfen), der nach 2 Tagen erstarrte; dann destillierte zwischen 110° und 113° bei 14 mm Druck ziemlich reines Hydrozimmtsäurechlorid über (12,17 g = 36 % der theoretischen Ausbeute; Chlorbestimmung s. unten); dann folgte eine sehr schnell strahlig-kristallinisch erstarrende Fraktion (5,44 g; besteht wahrscheinlich aus Hydrozimmtsäure oder Hydrozimmtsäureanhydrid) vom Siedepunkt 144°—160° bei 14 mm, und schließlich trat Zersetzung des Rückstandes im Kolben ein.

Zur Analyse wurden 1,8988 g der Hauptfraktion mit chlorfreier Natronlauge versetzt, dann wurde angesäuert und Silbernitrat zugesetzt; gefunden 1,4042 g AgCl.

	Berechnet für C_9H_9OCl:	Gefunden:
Cl	21,04	18,29 %.

Eine Probe der kristallinisch erstarrten Fraktion (Siedepunkt 144°—160° bei 14 mm) löste sich leicht fast völlig in

[1]) Ann. Chem. 323, 255 (1902).

[2]) Die Ausbeute wird vielleicht besser, wenn man das Phosphoroxychlorid im Vakuum entfernt; vergl. Abschnitt 2).

verdünnter lauwarmer Natronlauge; eine milchige Trübung wurde durch Ausäthern entfernt, dann wurde die wäßrig-alkalische Lösung durch Erwärmen von gelöstem Äther befreit, abgekühlt und angesäuert; hierbei fiel ein Öl aus, welches auf Zusatz eines Kristalls reiner Hydrozimmtsäure sofort fest wurde; eine Mischprobe dieser Substanz mit reiner Hydrozimmtsäure schmolz bei 46°—47°, genau übereinstimmend mit reiner Hydrozimmtsäure.

2. Darstellung mittels Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung. Mengenverhältnisse wie bei 1.; hinzugegeben 35 ccm Chloroform. Chloroform und Chlorwasserstoff wurden bei Atmosphärendruck[1]) abdestilliert (Siedepunkt des Destillates 61°—77°; Volumen 35 ccm); der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Zunächst verflüchtigte sich das Phosphoroxychlorid, und dann destillierte Hydrozimmtsäurechlorid ohne jede Zersetzung sehr konstant (113° bei 14,5 mm; 111° bei 13,5 mm); Ausbeute 30,4 g = 90% der theoretischen Ausbeute. Im Kolben hinterblieb eine geringe Menge einer dunklen Flüssigkeit. Bei diesem Versuch wurde kein kristallinisch erstarrender Nachlauf gewonnen.

Ausführung der Chlorbestimmung genau wie oben.
0,2386 g Substanz gaben 0,2110 g AgCl.

	Berechnet für C_9H_9OCl:	Gefunden:
Cl	21,04	21,86 %.

3. Darstellung mittels Thionylchlorid.[2]) Da das Thionylchlorid sich bei der Darstellung des Benzyläthylessigsäurechlorids (s. S. 335) wesentlich besser bewährte als Phosphorpentachlorid, so wurde auch bei der Hydrozimmtsäure ein Versuch mit Thionylchlorid gemacht und zwar mit bestem Erfolge. Zu 10,0 g Hydrozimmtsäure = 66,7 M-M (Kahlbaum) wurde durch den Rückflusskühler 5,4 ccm = 9,0 g Thionylchlorid (76 M-M) hinzugegeben. Zunächst ging unter ziemlich starker Abkühlung ein Teil der Hydrozimmtsäure in Lösung; daher wurde der Kolben im Wasserbade gelinde erwärmt (23°—50°), bis die Gasentwickelung beendigt schien. Dann wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und evakuiert,

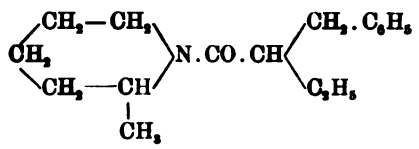
[1]) Vergl. Wedekind a. a. O.
[2]) H. Meyer, Monatshefte 22, 111 (1902).

bis die Hauptmenge der leicht flüchtigen Substanzen entfernt war. Nun wurde das vollkommen farblose Chlorid im Vakuum destilliert; die ganze Menge destillierte vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 113,5° und 114° bei 13,5—14,5 mm (Thermometer bis 90° im Dampf); Ausbeute 88 % der theoretischen. Im Kolben blieb nur eine kleine Menge brauner Schmieren zurück.

Piperidid der Hydrozimmtsäure,
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.N:(C_5H_{10})$.

Zweck des Versuchs s. S. 316.

20 M-M = 1,70 g Piperidin (Kahlbaum) wurde mit 28 M-M wasserfreier Soda (3,0 g) und 20 ccm natriumtrockenem Äther versetzt; durch den Rückflußkühler wurde eine Mischung von 20 ccm natriumtrockenem Äther mit 20 M-M Hydrozimmtsäurechlorid (3,37 g) unter Umschütteln allmählich hinzugegeben und der Kühler dann noch mit 10 ccm natriumtrockenem Äther gespült. Nach achtstündigem Kochen schien die Reaktion beendigt zu sein, denn eine Probe roch dann nach dem Verdunsten des Äthers nicht mehr nach Piperidin und nur noch schwach nach dem Säurechlorid. Der Kolbeninhalt wurde mit 40 ccm Wasser geschüttelt, wobei die Gesamtmenge der Natriumsalze in Lösung ging. Die Schichten wurden getrennt, die wäßrige noch dreimal ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Lösungen filtriert und im Vakuumexsikkator eingedunstet. Hierbei blieb ein in verdünnter Salzsäure unlösliches, schwach gelblich gefärbtes Öl zurück, welches bei Zimmertemperatur gar nicht, im Kältegemisch bei längerem Stehen nur teilweise erstarrte. Aus diesem Versuche folgt mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, daß auch die beiden stereoisomeren, strukturidentischen Pipecolide der Benzyläthylessigsäure



niedrige Schmelzpunkte und große Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln haben werden (vergl. S. 316); daher wurden die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt.

Im Anschluß hieran mögen einige in ähnlicher Absicht (s. S. 316) unternommene unvollendete Vorversuche über den

Benzoïnester der Hydrozimmtsäure,
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.O.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$,

kurz erwähnt werden. Dieser Ester scheint dargestellt werden zu können durch direktes Zusammenschmelzen von Benzoïn mit Hydrozimmtsäurechlorid oder durch Kochen dieser beiden Komponenten in benzolischer Lösung bei Gegenwart überschüssiger wasserfreier Soda. Ein nach der ersten Methode dargestelltes, vollkommen weißes Präparat schmolz bei 61°—64°; bei der zweiten Methode scheint ziemlich viel Benzoïn unverändert zu bleiben, und da letzteres schwerer löslich zu sein scheint, als der Ester, so scheint die Reindarstellung des Esters auf diesem Wege Schwierigkeiten zu bereiten. Schmelzpunkt und Löslichkeit des Esters laden nicht sehr zur Fortsetzung dieser Versuche für den vorliegenden Zweck ein.

Benzylamid der Hydrozimmtsäure,
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. Mol.-Gew.: 239,2.

Die in dieser Arbeit beschriebenen substituierten Säureamide wurden nach der Claisenschen Vorschrift[1]) aus Säurechlorid und Amin in indifferenter Lösung (natriumtrockener Äther[2]) oder Benzol) bei Gegenwart von überschüssiger, wasserfreier Soda dargestellt. Wie bei den von Claisen angegebenen Beispielen wurden auch hier 30—50 % mehr Alkalicarbonat angewandt, als der Gleichung

$$R.COCl + HNH.R' + Na_2CO_3 = R.CO.NH.R' + NaCl + NaHCO_3$$

entspricht. Diese Gleichung stellt den Vorgang nicht vollständig dar; denn es entweicht aus dem Kühler immer Kohlendioxyd[3]), auch scheint ein kleiner Teil des Säurechlorids (schätzungsweise etwa 10—20 %) in das Natriumsalz der Säure

[1]) Ber. 27, 3182 (1894).

[2]) Im allgemeinen bewährte sich bei der hier gewählten Art der Aufarbeitung (Abdunsten des Verdünnungsmittels im Vakuumexsikkator) Äther besser als Benzol.

[3]) Bei der Einwirkung von Hydrozimtsäurechlorid auf Benzoïn in benzolischer Lösung bei Gegenwart wasserfreier Soda entweicht aus dem Kühler außerdem noch etwas Chlorwasserstoff.

überzugehen (s. S. 341). Die Ausbeuten an rohem Säureamid schwankten zwischen 75 und 80 % der theoretischen. Zu einem Versuch wurde immer die in einem Einschmelzrohr enthaltene Menge Amin verwendet (s. Darstellung des Benzylamins, S. 317); auf diese Menge wurden die anzuwendenden Quantitäten Säurechlorid, Soda und Verdünnungsmittel berechnet. In einen Erlenmeyerkolben wurde zunächst die Soda gegeben; dann wurde das Rohr, welches das Amin enthielt, aufgesprengt, in den Erlenmeyerkolben entleert und schnell mit trockenem Äther oder Benzol ausgespült; darauf wurde das mit trockenem Äther oder Benzol verdünnte Säurechlorid durch den Rückflußkühler hinzugegossen, und dann der Kolbeninhalt unter häufigem Umschütteln im Wasserbad zum gelinden Sieden erwärmt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Abdunsten des Verdünnungsmittels nicht oder nur noch schwach den Geruch der Ausgangsmaterialien zeigte; hierzu reichte vier- bis achtstündiges Kochen aus. Weitere Verarbeitung s. S. 340. Die Menge des Verdünnungsmittels (meist natriumtrockener Äther) war meist etwa zwei- bis fünfmal so groß wie die von Amin und Säurechlorid zusammengenommen. Man erhält so das rohe Benzylamid der Hydrozimmtsäure als eine fast farblose, meist nur wenig durch Zersetzungsprodukte gefärbte Kristallmasse in einer Ausbeute von 70–80 % der theoretischen Menge. Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde das Rohprodukt zweimal aus siedendem Ligroïn umkristallisiert.

0,2278 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 15,6° und 757,3 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	5,9	5,9 %.

Zur Molekulargewichtsbestimmung (in erstarrendem Benzol) wurde die Substanz zu Pastillen gepreßt und diese dann zu einem losen, weißen Pulver zerdrückt, welches mittels Substanzröhrchens in den Beckmannschen Apparat eingeworfen wurde.

Angewandt: 19,69 g Benzol und 0,3826 g Substanz; Depression 0,3693°.
Angewandt: 19,68 g Benzol und 0,6098 g Substanz; Depression 0,5277°.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}ON$:	Gefunden:	
M	239,2	263	294.[1])

[1]) Über Assoziation bei Säureamiden in Benzol- und Naphtalinlösung s. Auwers, Zeitschr. physik. Chem. 23, 449 (1897).

Beginnt bei etwa 81° weich zu werden und schmilzt unzersetzt bei 84°—85°. Das Benzylamid der Hydrozimmtsäure ist so gut wie unlöslich in kaltem und heißem Wasser, leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; gut umkristallisierbar aus siedendem, passend verdünntem Alkohol, aus siedendem Ligroïn oder Petroleumäther. Die Lösung in heißem verdünntem Alkohol oder in heißem Ligroïn scheidet das Benzylamid zunächst in Form feiner Öltröpfchen ab, die schnell kristallinisch werden (feine weiße Nadeln oder schmale Blättchen). Läßt man Lösungen des Benzylamids in leicht flüchtigen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur langsam eindunsten, so erhält man schön ausgebildete schiefwinkelige, vierseitige Tafeln, die manchmal rosettenartig zusammengewachsen sind. Zur Reinigung und Umkristallisation eignet sich Ligroïn am besten (auf 1,00 g reines Amid 110—120 ccm siedendes Ligroïn; beim Erkalten krystallisiert etwa 0,90 g wieder aus).

In Übereinstimmung mit der Theorie entsteht im vorliegenden Falle nur ein einziges Säureamid, nicht zwei stereoisomere wie bei der Einwirkung von α-Phenyläthylamin auf Benzyläthylessigsäurechlorid. Zum Beweis sei folgende Versuchsreihe angeführt. 6,31 g Rohprodukt wurde mehrere Male hintereinander mit kleinen Mengen Ligroïn ausgekocht; es wurde so zerlegt in 5,09 g kristallisiertes, farbloses Amid (80,5 % des Gewichts des Rohproduktes) und in amorphe und ölige, dunkel gefärbte Schmieren. Das so gereinigte Amid wurde fünfmal hintereinander mit je 115 ccm Ligroïn ausgekocht; hierbei ging zum Schluß alles eben gerade in Lösung. Die heiß abfiltrierten Ligroïnlösungen schieden beim Erkalten 5 Kristallfraktionen ab, deren Gewichte und Schmelzpunkte in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

		beginnt weich zu werden bei	und schmilzt bei
1	0,79 g	79°	81°—83°
2	0,86 g	79°	81°—83°
3	1,01 g	79°	81°—84°
4	1,00 g	79°	84°—86°
5	0,91 g	80,5°	84°—85°

Dieser Befund ist typisch für eine zwar noch nicht völlig reine, aber doch schon hinreichend einheitliche Substanz und unterscheidet sich charakteristisch von dem analogen Befund bei einem Gemisch von Stereoisomeren (S. 343).

α-Phenyläthylamid der Hydrozimmtsäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.NH.CH\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}.$$

Mol.-Gew.: 253,2.

Darstellung genau wie die des Benzylamids (S. 325). Verdünnungsmittel: natriumtrockener Äther. Ausbeute an rohem Amid 70—80 % der theoretischen. Das Rohprodukt war zunächst meist farblos oder nur schwach gefärbt; bei längerem Stehen an der Luft wurde es bräunlich; im reinen Zustand ist die Substanz vollkommen luftbeständig. Zur Analyse wurde das Amid aus Ligroïn umkristallisiert.

0,1622 g Substanz gaben 8,0 ccm N bei 18,6° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}ON$:	Gefunden:
N	5,5	5,5 %.

Mehrere getrennt von einander dargestellte, reine Substanzproben zeigten übereinstimmend den Schmelzpunkt 89° (Erweichen bei 86°). In den Notizen über die zuerst dargestellte Substanzprobe findet sich jedoch eine abweichende Schmelzpunktsangabe: Rohprodukt 40°—46°; aus siedendem Ligroïn umkristallisiertes, reines Produkt: 46°—49°; ob hier Dimorphismus oder ein Schreibfehler vorliegt, muß dahingestellt bleiben. Das Präparat, dessen Schmelzpunkt angeblich 46°—49° war, schmolz einige Monate später bei 85°—86°.

Das α-Phenyläthylamid der Hydrozimmtsäure läßt sich am besten aus siedendem Ligroïn umkristallisieren; die Löslichkeit ist ungefähr ebenso groß wie die des Benzylamids (S. 327). Das Amid schmilzt meist unter dem siedenden Ligroïn zu einem Öl; die heiß dekantierte und filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten das Amid meist ölig aus; nach dem Einimpfen einiger Kriställchen bilden sich langsam weiße Nädelchen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Auch das α-Phenyläthylamid der Hydrozimmtsäure erwies sich in Übereinstimmung mit der Theorie bei allen Versuchen immer als durchaus einheitlich, nie als ein Gemisch von Isomeren (vergl. S. 316 und 327).

Gegen verseifende Mittel erweist sich das Amid als recht widerstandsfähig[1]). 2,5 g Amid wurde in methylalkoholischer Kalilauge aufgelöst (25 g gepulvertes Kali und 60 ccm Methylalkohol) und 13 Stunden im Ölbad am Rückflußkühler auf 130°—135° erwärmt. Dann wurde der erkaltete Kolbeninhalt stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Als der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt wurde, erstarrte er; durch seinen Schmelzpunkt (79°—80°) erwies er sich als unverändertes Amid; seine Menge betrug nach der Entnahme mehrerer kleiner Proben 1,85 g, d. i. 74 % des Ausgangsmaterials. Einige Versuch mit konzentrierter und verdünnter Salzsäure im Einschmelzrohr führten zwar zu ziemlich weitgehender Verseifung, doch waren infolge allzu hoher Temperatur (175° – 195°) braune, fluoreszierende Zersetzungsprodukte mit entstanden; daher wurde schließlich das Amid durch Kochen mit verdünnter Salzsäure bei Atmosphärendruck verseift. Hierbei färbte sich die Masse nicht schwarzbraun, sondern nur gelb; die erkaltete Reaktionsmasse wurde ausgeäthert (ätherischer Auszug A), die wäßrige Schicht mit festem Ätznatron gesättigt, und das ausgeschiedene Amin ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand (α-Phenyläthylamin) mit verdünnter Salzsäure eingedampft und als Chlorhydrat gewogen. Der ätherische Auszug A, der das unveränderte Säureamid und die bei der Verseifung in Freiheit gesetzte Hydrozimmtsäure enthalten mußte, wurde dreimal hintereinander mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt und dann eingedunstet; der Rückstand ist das unveränderte Säureamid. Die vereinigten Sodalösungen wurden angesäuert, die ölig ausgeschiedene Hydrozimmtsäure mit Äther aufgenommen; wenn dann die abgetrennten und vereinigten ätherischen Schichten eingedunstet wurden,

---

[1]) Vergl. die Verseifung der stereoisomeren α-Phenyläthylamide der Benzyläthylessigsäure (S. 349 u. 355).

blieb die Hydrozimtsäure als Öl zurück, welches nach kurzer Zeit spontan kristallisierte.

1,00 Amid (1 Mol.); 30 ccm verdünnte Salzsäure (etwa 46 Mol.); 9 Stunden gekocht; unverändert 0,31 g Amid (31 %); isoliert: 0,06 g Hydrozimmtsäure (10 % der Theorie); 0,14 g α-Phenyläthylaminchlorhydrat (22 % der Theorie).

1,00 g Amid (1 Mol.); 60 ccm verdünnte Salzsäure (etwa 91 Mol.); 20 Stunden gekocht; unverändertes Säureamid 0,08 g (8 %; kristallisierte auch nach dem Impfen nicht); isoliert: 0,54 g Hydrozimmtsäure (91 % der Theorie); 0,14 g α-Phenyläthylaminchlorhydrat (22 % der Theorie).

20-stündiges Kochen mit etwa sechsfach normaler Salzsäure scheint also zu einer fast völligen Verseifung zu genügen. Die relativ geringe Ausbeute an salzsaurem α-Phenyläthylamin beim letzten Versuch ist vielleicht durch Spaltung in Phenylmethylcarbinol und Salmiak zu erklären (s. S. 320).

Benzylmalonsäureester, Mol.-Gew.: 250,1.

Darstellung im wesentlichen nach Conrad[1]) und Fittig und Röders.[2]) Auch ich habe konstatieren können, daß neben Monobenzylmalonsäureester immer sehr beträchtliche Mengen höher siedender Substanzen entstehen, die die Ausbeute an Monobenzylmalonsäureester recht herabdrücken. Ausbeute 45—50 % der theoretischen. Die beobachteten Siedepunkte im Vakuum stimmten gut mit den von Bischoff[3]) mitgeteilten überein. Brechungsindex $n_D = 1{,}487$ bis $1{,}490$ bei 13° bis 19°.

Benzyläthylmalonsäureester, Mol.-Gew.: 278,2.

Ein Atom Natrium (23,05 g) wird in 300 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und zu dem erkalteten Natriumäthylatbrei ein Molekül Benzylmalonsäureester (250,1 g) in kleinen Portionen unter Umschütteln im Laufe einer halben Stunde hinzugegeben; hierbei löst sich das Natriumäthylat allmählich auf. Zu der gelbroten Flüssigkeit wird im Laufe einer Stunde unter Umschütteln und Kühlung des Kolbens mit Leitungswasser 1,28 Moleküle Jodäthyl (200 g) gegeben; schon nach kurzer

[1]) Ann. Chem. 204, 174 (1880).
[2]) Das. 256, 91 (1890).
[3]) Ber. 24, 1060 (1891).

Zeit beginnt unter deutlicher Wärmeentwickelung die Abscheidung von Jodnatrium. Man läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann noch 2—4 Stunden im Wasserbade auf 90°. Aus der jetzt neutral reagierenden Flüssigkeit destilliert man mittels eines Bades kräftig siedender Kochsalzlösung etwa 240 ccm Alkohol ab, versetzt den erkalteten Kolbeninhalt mit so viel Wasser, daß das Jodnatrium in Lösung geht, nimmt den öligen Ester mit Äther auf und äthert die wäßrige Lösung noch zweimal aus. Die ätherischen Lösungen müssen zunächst mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung von freiem Jod befreit werden, wobei die rote Farbe der ätherischen Schicht in Gelbrot übergeht; dann schüttelt man mit etwas Wasser und trocknet schließlich die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Der Äther wird bei Atmosphärendruck abdestilliert und der Ester dann im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge destilliert innerhalb 1—2 Grade über; der Vorlauf (ca. $^1/_{10}$ der Gesamtmenge des Destillats) gibt bei abermaliger Fraktionierung nochmals eine kleine Menge Benzyläthylmalonsäureester. Ausbeute 70—75 % der theoretischen. Siedepunkt bei 12,5 mm 173°; bei 18 mm 184°. Die Siedepunkte liegen also nur 3°—5° höher als die des Benzylmalonsäureesters.[1]) Brechungsindex n_D = 1,488 — 1,490 bei 13° bis 19°.

Benzyläthylmalonsäure, Mol.-Gew.: 222,1.

150 g Stangenkali (4 Mol.) werden mit 200 ccm Wasser und 200 ccm 93prozent. Alkohol übergossen und zu der erkalteten Mischung 190 g Benzyläthylmalonsäureester (1 Mol.) gegeben. Man erhitzt im Ölbad am Rückflußkühler zum Sieden (Badtemperatur 105°—120°); schon nach ca. einer viertel Stunde mischen sich die Flüssigkeiten im Kolben. Man erhitzt so lange, bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit viel Wasser klar bleibt, was meist nach zwei- bis vierstündigem Kochen der Fall ist. Dann destilliert man auf dem Wasserbad den Alkohol so weit wie möglich ab, und säuert den Kolbeninhalt mit überschüssiger, sechs- bis siebenfach normaler Salzsäure (500 ccm) an. Die ölig abgeschiedene

[1]) Bischoff, Ber. 24, 1060 (1891).

schwach gelbgefärbte Benzyläthylmalonsäure wird mit Äther aufgenommen und die saure Lösung dann noch drei- bis fünfmal ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann durch Destillation auf dem Wasserbade vom Äther befreit. Die so gewonnene rohe Benzyläthylmalonsäure wurde meist direkt auf Benzyläthylessigsäure weiter verarbeitet. Diese rohe Benzyläthylmalonsäure (dickes, schwach gelblich gefärbtes Öl) ist schon ziemlich rein; da sie aber schon beim Abdestillieren der letzten Ätherreste bei 90°—100° Kohlendioxyd abzuspalten beginnt, und meist wohl auch noch etwas Wasser enthielt, so erstarrte sie beim Abkühlen nicht direkt, sondern erst nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator; sie bildet dann eine weiße, kristallinische Masse, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Meist schmilzt sie zwischen 104° und 114° zu einer trüben Flüssigkeit, die etwa bei 128° Kohlendioxyd zu entwickeln beginnt; bei 160°—165° wird die Gasentwickelung lebhaft.

Zur näheren Prüfung wurden drei verschiedene Proben kristallisierter Benzyläthylmalonsäure mit Barytwasser und Salzsäure titriert (Indikator: Phenolphtaleïn). Probe I: 1. und 2. Titration; Probe II: 3. und 4. Titration; Probe III: 5. Titration. Das Baryumsalz der Säure ist zwar recht wenig löslich; bei Anwendung von 0,1-normalem Barytwasser erhält man keine klaren Lösungen', sondern Suspensionen des Baryumsalzes. Trotzdem ist der Farbenumschlag gut und scharf, namentlich wenn man die Flüssigkeit im Kölbchen gelinde erwärmt und vor dem weiteren Zusatz von Baryt oder Säure jedesmal einige Zeit schüttelt.

1.	0,4479 g	Substanz	verbrauchten	37,91 ccm	0,1-n-Barytlösung.
2.	0,4464 g	„	„	37,82 „	„
3.	0,4500 g	„	„	38,91 „	„
4.	0,4562 g	„	„	39,56 „	„
5.	0,2449 g	„	„	21,00 „	„

Drückt man die bei den Titrationen verbrauchten Quantitäten Barytwasser aus in Prozenten derjenigen Quantitäten, die sich unter der Annahme berechnen, daß die untersuchte Substanz reine Benzyläthylmalonsäure ist, so erhält man folgende Werte:

1.	2.	3.	4.	5.
94,0	94,1	96,0	96,3	95,2 %

Bei allen diesen Titrationen wurde beobachtet, daß die Suspension des Barytsalzes einen schwachen, süßlichen, sehr angenehmen Geruch zeigte, der schwer näher zu beschreiben ist und noch am ehesten mit dem des Rosenwassers verglichen werden kann.

Benzyläthylessigsäure, Mol.-Gew.: 178,1.

Die rohe, ölige Benzyläthylmalonsäure wird nach dem Abdestillieren des Äthers im Ölbad erhitzt (Badtemperatur anfangs etwa 145°, zum Schluß 180°—190°) und zwar am absteigenden Kühler, weil auf diese Weise eine kleine Menge Wasser, die der Malonsäure meist beigemengt ist, mit dem Kohlendioxyd entweicht. Die Kohlendioxydentwickelung wird nach etwa 5 Stunden träger und ist nach sieben- bis neunstündigem Erhitzen beendigt. Die im Kolben enthaltene rohe Benzyläthylessigsäure wird dann im Vakuum fraktioniert; die Hauptmenge destilliert sehr konstant (meist innerhalb etwa zweier Grade); aus dem Vorlauf kann durch wiederholte Fraktionierung im Vakuum noch eine nicht unbeträchtliche Menge reiner Säure abgeschieden werden. Ausbeute 70 bis 80 % der theoretischen (berechnet auf Benzyläthylmalonsäureester). Der Siedepunkt der Säure liegt nach meinen Notizen etwas niedriger als nach den Angaben von Anschütz und Berns[1]) bei 14,5 mm bis 15 mm zwischen 168,5° und 171°; Thermometer bis etwa 100° im Dampf (Anschütz und Berns: bei 13 mm 172°—174°).

Titrationen mit Barytwasser, Salzsäure und Phenolphtaleïn; die Säure löst sich bei Zimmertemperatur nach kurzem Schütteln in 0,1-fach normalem Barytwasser klar auf; Farbenumschlag sehr scharf.

I. Substanzprobe:

1.	0,8839 g	Subst.	verbr.	21,54	ccm	0,1-n-Barytlösung;	ber.:	21,55	ccm
2.	0,3915 g	„	„	21,77	„	„	„	21,98	„
3.	0,4407 g	„	„	24,55	„	„	„	24,74	„
4.	0,4602 g	„	„	25,66	„	„	„	25,84	„.

II. Substanzprobe:

5.	0,3809 g	„	„	21,45	„	„	„	21,39	„
6.	0,3903 g	„	„	21,89	„	„	„	21,91	„
7.	0,4235 g	„	„	23,78	„	„	„	23,78	„
8.	0,4267 g	„	„	23,96	„	„	„	23,96	„.

Drückt man die verbrauchten Barytquantitäten aus in Prozenten der „berechneten" Mengen, d. h. derjenigen Mengen, die sich unter der Annahme berechnen, daß die untersuchte Substanz reine Benzyläthylessigsäure ist, so ergeben sich folgende Werte:

[1]) Ann. Chem. 261, 306 (1891).

I. Substanzprobe:

99,95	99,0	99,2	99,3 %.

II. Substanzprobe:

100,3	99,9	99,8	100,0 %.

Die I. Substanzprobe hat also offenbar eine kleine Menge fremder Substanzen enthalten, während die II. hinreichend rein gewesen zu sein scheint. Gelegentlich wurde beobachtet, daß unter bestimmten, nicht immer reproduzierbaren Umständen die Säure in Natronlauge oder Sodalösung sich nicht völlig klar auflöst, sondern eine weißlich schwach getrübte Lösung liefert; es mag dahingestellt bleiben, ob diese Erscheinung durch Hydrolyse oder durch die Anwesenheit einer Verunreinigung bedingt ist. Auf die Anwesenheit einer Verunreinigung (in beiden Substanzproben) deutet auch die Tatsache, daß die Säure fast geruchlos ist, die fertig titrierte Lösung hingegen denselben schwachen, rosenähnlichen Geruch zeigt, der schon bei der Benzyläthylmalonsäure (S. 332) erwähnt wurde.

Benzyläthylessigsäure ist ein farbloses, sehr dickflüssiges, fast geruchloses Öl; im Kältegemisch kristallisierte sie nicht[1]), sondern wurde nur dickflüssiger; ein eingeimpfter Kristall sehr reiner Hydrozimtsäure wuchs nicht in der stark gekühlten Säure, sondern löste sich sehr langsam auf.

Betreffs des qualitativen Nachweises der Benzyläthylessigsäure durch ihr Anilid s. S. 339, 350, 351, 355.

Benzyläthylessigsäurechlorid, Mol.-Gew. 196,6.

Anschütz und Berns[2]) stellten das Chlorid dar durch Umsetzung der Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung und Rektifikation der Reaktionsflüssigkeit unter stark vermindertem Druck. Die Darstellung des Chlorids gelang mir nach einem nur wenig abgeänderten Verfahren einmal in kleinem Maßstabe ganz gut; bei einem anderen, viel größeren Versuche mißlang sie vollkommen. Ersatz des Phosphorpentachlorids durch Thionyl-

[1]) Baeyer und Jackson beobachteten dasselbe; Ber. 13, 119 (1880).

[2]) Ann. Chem. 261, 307 (1891).

chlorid[1]) bewährte sich auch hier sehr gut. Die Thionylchloridmethode scheint mir die bequemste, sicherste und empfehlenswerteste zu sein, und zwar nicht nur dann, wenn es sich um die Darstellung des Chlorids für präparative Zwecke handelt, sondern auch beim qualitativen Nachweis und bei der Identifizierung sehr kleiner Mengen von Benzyläthylessigsäure oder ähnlichen anderen Säuren (s. Darstellung des Anilids S. 350, 351, 355).

1. Darstellung in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid.

11,00 g Benzyläthylessigsäure, 25 ccm trocknes Chloroform und 12,87 g Phosphorpentachlorid wurde bis zur klaren Lösung gelinde erwärmt; dann wurde die Hauptmenge der leicht flüchtigen Bestandteile bei Atmosphärendruck abdestilliert (Luftbadtemperatur 120°; Dampftemperatur 85°), der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt bei 17 mm 132° bis 136°. Ausbeute 9,46 g = 78 % der theoretischen Menge.

Ausführung der Chlorbestimmung ähnlich wie beim Hydrozimmtsäurechlorid (s. S. 322 und 338).

0,1579 g Substanz lieferten 0,1252 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}OCl$:	Gefunden:
Cl	18,0	19,6 %.

Das Präparat enthielt also wahrscheinlich noch etwas Phosphoroxychlorid. Daß es wirklich im wesentlichen das Chlorid der Benzyläthylessigsäure enthielt, folgt aus folgenden Tatsachen:

1. Dieses Chlorid gab mit α-Phenyläthylamin die beiden stereoisomeren α-Phenyläthylamide der Benzyläthylessigsäure, die in der vorläufigen Mitteilung[2]) beschrieben sind. Genau dieselben stereoisomeren α-Phenyläthylamide wurden gewonnen, als α-Phenyläthylamin mit solchem Benzyläthylessigsäurechlorid umgesetzt wurde, welches mittels der Thionylchloridmethode dargestellt worden war.

2. Das oben beschriebene (19,6 % Cl enthaltende) Chlorid gab mit Anilin ein Anilid, welches sich nach wiederholtem

---

[1]) H. Meyer, Monatshefte 22, 111 (1902).

[2]) Ber. 37, 2702 (1904).

Umkristallisieren als reines Benzyläthylessigsäureanilid[1]) erwies.

Der gut stimmende Siedepunkt des Präparates beweist im vorliegenden Falle nichts, denn bei zwei Versuchen mit größeren Substanzmengen wurde eine chlorhaltige Substanz von fast genau demselben Siedepunkte gewonnen, die nichts weniger als Benzyläthylessigsäurechlorid war. Als Beispiel sei folgender Versuch beschrieben: Zu 55,0 g Benzyläthylessigsäure[2]) und 45 g trockenem Chloroform wurde die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (64,5 g) gegeben; hierbei trat keine besonders starke Erwärmung auf; es mußte sogar noch etwas erwärmt werden, bis das Phosphorpentachlorid völlig gelöst war. Die flüchtigen Produkte wurden bei Atmosphärendruck abdestilliert (Luftbadtemperatur zum Schluß 130°, Dampftemperatur 90°), der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge des Destillates war nur schwach gelblich gefärbt. Der Destillationsverlauf machte den Eindruck, daß eine einheitliche Substanz vorliegt. Siedepunkt bei 14 mm 132°—135°, bei 22 mm 145°, bei 27 mm 150°. Ausbeute 74—80 % derjenigen, die theoretisch zu erwarten wäre, wenn das wahre Säurechlorid entstanden wäre. Die vereinigten Produkte zweier solcher Versuche wurden wiederum im Vakuum destilliert: wiederum destillierte die Hauptmenge (75 % bis 80 %) bei einer ganz konstanten Temperatur, 135°—137° (bei 17 mm), die mit der Siedetemperatur des wahren Säurechlorids auffallend genau übereinstimmt (17 mm, 132°—136°). Und dennoch ist diese Substanz nicht das Chlorid der Benzyläthylessigsäure, denn bei 16-stündigem Kochen mit überschüssiger 5 — 6 fach normaler Natronlauge (200 ccm auf 58,64 g Substanz) blieb das Öl so gut wie unverändert[3]); es hatte sich zwar braun gefärbt, nachdem es aber mit Äther aufgenommen und getrocknet worden war, ging es bei Temperaturen über, die mit den früher beobachteten gut überein-

---

[1]) Bereits dargestellt von Anschütz u. Berns, Ann. Chem. 261, 307 (1891).

[2]) Titrationen der verwendeten Säureprobe s. S. 333 und 334: „I. Substanzprobe".

[3]) Benzyläthylessigsäurechlorid geht bei dieser Behandlung natürlich in Lösung.

stimmen; 80 % des Ausgangsmaterials destillierte bei 14 mm und 128° bis 131°, 6 % entfallen auf Vor- und Nachlauf; im Kolben blieb eine geringe Menge einer schaumigen, braunen, verharzten Masse. Die Analysen, die bei dieser Substanz anscheinend Schwierigkeiten bereiten, geben vor der Hand noch kein einwandfreies Bild (gef.: 76,1 % C; 6,2 % H; 11,8 % Cl). Die nach der Cariusschen Methode ausgeführte Chlorbestimmung steht in unlösbarem Widerspruche mit der direkten Molekulargewichtsbestimmung in erstarrendem Benzol (gefunden 168 und 170), denn aus der Chlorbestimmung muß, vorausgesetzt, daß sie richtig ist, der Schluß gezogen werden, daß das Molekulargewicht etwa 300 oder ein ganzzahliges Vielfaches hiervon beträgt. Die Untersuchung dieser mir äußerst unsympathischen Substanz, die mir schon soviel Zeit und kostbares Material geraubt hatte, habe ich nicht weiter fortgesetzt; es hatte sich nämlich inzwischen noch ergeben, daß diese Substanz sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prächtiger purpurroter[1]) Farbe löst und mit α-Phenyläthylamin und trockner Soda (bei Gegenwart von Äther) nicht die beiden leicht kristallisierenden, stereoisomeren α-Phenyläthylamide der Benzyläthylessigsäure liefert, sondern ein gelbrotes Öl, welches nicht kristallisieren wollte. Hierdurch ist hinlänglich erwiesen, daß die oben beschriebene Substanz sicher nicht das Chlorid der Benzyläthylessigsäure ist.

2. Darstellnng des Benzyläthylessigsäurechlorids mittels Thionylchlorid.

10 g bis 20 g Benzyläthylessigsäure[2]) wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Thionylchlorid (etwa 15 % Überschuß) versetzt; man erwärmt am Rückflußkühler im Wasserbad; schon bei einer Badtemperatur von etwa 25° beginnt die Reaktion; zum Schluß erwärmt man auf 50°—60°. Wenn die Gasentwicklung beendigt ist, läßt man erkalten, evakuiert zunächst bei Zimmertemperatur zur Entfernung der leicht flüchtigen Bestandteile und destilliert dann im Vakuum. Das Chlorid destilliert als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit

[1]) Vergl. S. 338.

[2]) Titrationen der verwendeten Säureprobe s. S. 333—334: „II. Substanzprobe".

fast konstant siedend, ohne Vor- und Nachlauf über. Im Kolben hinterbleibt eine geringe Menge eines dunkeln Rückstandes. Ausbeute 85—95 % der theoretischen. Siedepunkt bei 14 mm 126°—130°, bei 14,8 mm 125°—128°, bei 15 mm 128°—131°.

Ausführung der Chlorbestimmung ähnlich wie beim Hydrozimmtsäurechlorid; da jedoch das Chlorid der Benzyläthylessigsäure gegen wäßrige, heiße Natronlauge wesentlich widerstandsfähiger ist, als das der Hydrozimmtsäure, so muß man hier die abgewogene Substanzmenge mit der Natronlauge längere Zeit (1—2 Stunden) am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzen. Der Kolbeninhalt wird dann in siedend heiße salpetersaure Silbernitratlösung gegossen und das Chlorsilber weiter behandelt wie gewöhnlich.

0,3376 g Chlorid gaben 0,2468 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}OCl$:	Gefunden:
Cl	18,03	18,08 %.

Dieses Säurechlorid gab mit α-Phenyläthylamin zwei stereoisomere α-Phenyläthylamide, welche in ihren Eigenschaften genau mit den in der vorläufigen Mitteilung[1]) beschriebenen übereinstimmten (s. S. 340 ff.).

Benzyläthylessigsäurechlorid ist eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von nicht sehr starkem, unangenehmem Säurechloridgeruch, der dem des Hydrozimtsäurechlorids ähnelt; durch Erwärmen mit heißer wäßriger Natronlauge wird es beträchtlich langsamer verseift als Hydrozimmtsäurechlorid. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der bei der Destillation zuerst übergehende Anteil des Benzyläthylessigsäurechlorids unter starker Chlorwasserstoffentwicklung farblos auf mit schwacher violetter Fluoreszenz; die nur 1°—3° höher siedenden Destillate, die sicher noch sehr reines Chlorid darstellen, lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach bis kräftig blauvioletter Nuance (vergl. S. 337). Die hier angegebenen Siedepunkte sind mit dem von Anschütz und Berns angegebenen (24 mm, 145°—150°) nicht ohne weiteres vergleichbar, stehen mit ihm aber auch nicht im Widerspruch.

---

[1]) Ber. 37, 2702 (1904); s. auch S. 335.

Benzyläthylessigsäureanilid, Mol.-Gew.: 253,2.

Diese Substanz ist bereits von Anschütz und Berns[1]) aus dem Säurechlorid und Anilin dargestellt worden. Ihren Angaben ist Folgendes hinzuzufügen: wenn man 3,67 g Anilin (2,5 Mol.) in 50 ccm trockenem Äther löst und dann unter Kühlung eine Mischung von 3,10 g Benzyläthylessigsäurechlorid (1 Mol.) und 20 ccm Äther zusetzt, so kristallisiert sogleich salzsaures Anilin aus; erwärmt man nun, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdunsten des Äthers nicht mehr nach dem Säurechlorid riecht, so besteht auch jetzt der weiße, in Äther unlösliche Niederschlag fast ausschließlich aus Anilinchlorhydrat; fast die gesamte Menge des Anilids ist im Äther gelöst und erstarrt nach dem Abdestillieren des Äthers kristallinisch. Ausbeute an Rohprodukt 3,34 g = 83 % der theoretischen Ausbeute. Das Rohprodukt wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (auf 2 g Rohprodukt 5 ccm absoluter Alkohol und 2 ccm Wasser); beim Erkalten kristallisierten weiße Blättchen und Tafeln aus, die bei 87° weich zu werden beginnen und bei 90° schmelzen. Dieses Produkt gab bei den Stickstoffbestimmungen immer etwas zu hohe Werte (5,91 %, 6,09 %, 5,92 % N; berechnet: 5,55 %). Daher wurde das Anilid nun noch aus siedendem Petroleumäther umkristallisiert (auf 1,0 g Substanz 340 ccm); beim Erkalten schieden sich weiße, glänzende Nädelchen ab, die bei 88° weich zu werden beginnen und bei 90° zu einer farblosen und klaren Flüssigkeit schmelzen.[2])

0,2190 g Substanz gaben 11,3 ccm N bei 20,6° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}ON$:	Gefunden:
N	5,5	5,8 %.

Es wurde wiederholt beobachtet, daß reines Benzyläthylessigsäureanilid aus erkaltender Petrolätherlösung in farblosen Prismen kristallisiert, die unter günstigen Umständen bis zu 15 mm Länge und 1 mm Dicke erreichen, daß dagegen Substanzproben, die vielleicht weniger rein waren, unter den

[1]) Ann. Chem. 261, 307 (1891).

[2]) Diesen Schmelzpunkt, der etwas höher liegt, als Anschütz und Berns angeben (88°—89°), habe ich auch bei anderen Gelegenheiten wiederholt beobachtet (s. S. 350, 351, 356).

gleichen Umständen in Blättchen kristallisierten (s. S. 350, 351, 356); diese Blättchen scheinen auch einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt zu haben, als die Prismen (89°; s. S. 351).

Benzyläthylessigsäureanilid löst sich schon bei Zimmertemperatur leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol; es löst sich in wenig siedendem Ligroïn; beim Erkalten fällt es zunächst ölig aus, wird aber bald kristallinisch.

Darstellung der beiden stereoisomeren α-Phenyläthylamide der Benzyläthylessigsäure,

Mol.-Gew.: 281,2.

Zu 11,70 g α-Phenyläthylamin (1 Mol.) gibt man 85 ccm natriumtrockenen Äther und 14,50 g frisch ausgeglühte Soda (1,41 Mol.), setzt dann einen Rückflußkühler auf und gießt durch diesen eine Mischung von 19,00 g Benzyläthylessigsäurechlorid [1]) (1 Mol.) und 90 ccm natriumtrockenem Äther in mehreren kleinen Portionen hinzu. Hierbei tritt so lebhafte Reaktion ein, daß der Äther ins Sieden gerät. Man erwärmt dann noch im Wasserbad 7 Stunden zum gelinden Sieden; die Reaktion ist dann beendet, denn eine Probe der ätherischen Lösung riecht nach dem Verdunsten des Äthers nicht mehr nach Säurechlorid. Der Kolbeninhalt wird mit so viel Wasser versetzt, daß bei Zimmertemperatur die Gesamtmenge der Natriumsalze in Lösung geht, dann trennt man die Schichten im Scheidetrichter und äthert die wäßrige Lösung noch zweimal aus. Die vereinigten ätherischen Lösungen brauchen nicht getrocknet zu werden, sondern werden nur filtriert; dann wird der Äther bei Atmosphärendruck aus dem Wasserbad oder besser im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert; im letzteren Falle ist das Gemisch der stereoisomeren Säureamide direkt eine farblose kristallinische Masse, im ersteren Falle zunächst eine vaselineähnliche Masse, die im Vakuum all-

[1]) Dargestellt aus Benzyläthylessigsäure und Thionylchlorid.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

mählich zu kristallisieren beginnt. Ausbeute an trockenem Rohprodukt 80—87 % der theoretischen.

Das meist farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte Rohprodukt beginnt zwischen 50° und 60° weich zu werden und schmilzt allmählich und sehr unscharf zwischen 55° und 85° zu einer farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Trennung der stereoisomeren Amide und Eigenschaften derselben s. in den folgenden Abschnitten. Das in die wäßrigen Lösungen übergegangene α-Phenyläthylamin wurde nicht wieder herausgearbeitet, wohl aber die viel wertvollere Benzyläthylessigsäure; zu diesem Zweck wurde die wäßrige Lösung mit Kochsalz gesättigt, mit Salzsäure angesäuert und dann die ölig abgeschiedene Säure ausgeäthert; die Menge der so zurückgewonnenen Säure (im Vakuum destilliert) entspricht 13 % des zu diesen Versuchen verwendeten Säurechlorids.

Trennung der beiden äußerlich kompensierten α-Phenyläthylamide der Benzyläthylessigsäure.

Die Trennung der beiden vorliegenden Säureamide ist nicht schwierig; insbesondere ist, wie in fast allen solchen Fällen, die Isolierung und Reindarstellung des schwerer löslichen, hochschmelzenden Bestandteils sehr einfach; etwas mehr Geduld und Zeitaufwand, aber keine besonderen Kunstgriffe. erfordert die Reindarstellung des leichter löslichen Isomeren, Ein Umstand, der im vorliegenden Falle die ganze Arbeit wesentlich erleichtert, ist der, daß das leichter lösliche Säureamid in beträchtlich größerer Menge im Gemisch enthalten ist, als das leichter isolierbare, schwerer lösliche Isomere.

Eine solche Trennung kann schon mit ziemlich geringen Substanzmengen durchgeführt werden: aus 6,8 g Rohprodukt konnte zum Beispiel ohne Schwierigkeit 0,65 g des hochschmelzenden und 1,99 g des niedrig schmelzenden Isomeren isoliert werden, und zwar beide in solcher Reinheit, daß weiteres Umkristallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr merklich änderte. Diese Substanzmengen genügten völlig zu den in der vorläufigen Mitteilung[1]) angegebenen Versuchen.

---

[1]) Ber. 37, 2702 (1904).

Zur Trennung vermittels Extraktion und Umkristallisation wurde Petroleumäther verwendet, weil die Löslichkeit dieser Säureamide in Wasser selbst bei Siedehitze viel zu gering, in den übrigen organischen Lösungsmitteln aber selbst bei Zimmertemperatur unbequem groß ist.

Der zur Trennung benutzte Petroleumäther begann bei 31° zu sieden, bis 50° waren ca. 50 Volumenprozente überdestilliert,

bis 73° ca. 80 Volumenprozente,
bis 90° ca. 90 „ .

Zur Trennung der beiden stereoisomeren Säureamide wurde das gut getrocknete Rohprodukt (in Quantitäten bis zu 22 g auf einmal) mit Petroleumäther am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln zum gelinden Sieden erwärmt (Temperatur des Wasserbades 45°); und zwar wurde auf 1,00 g Rohprodukt etwa 18,2—19,5 ccm Lösungsmittel angewandt. Nach halbstündigem Kochen wurde durch einen auf 35° erwärmten Warmwassertrichter filtriert, und der im Kolben und auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand von neuem in derselben Weise extrahiert. Gewöhnlich ging bei der siebenten oder achten Extraktion der letzte Rest des Rohproduktes in Lösung.

Die getrennt aufgefangenen Filtrate wurden 1—2 Tage bei Seite gestellt, da die Abscheidung und Kristallisation der beim Erkalten ausgeschiedenen Säureamide manchmal nur langsam voranschreitet. Zur Verhinderung des Verdunstens des Lösungsmittels wurden die Kolben mit dicht gepreßten Wattebäuschen verschlossen. Nach Ablauf dieser 1—2 Tage wurden die Kristallabscheidungen getrennt von einander abfiltriert, in Vakuumexsikkatoren über Kali, Schwefelsäure und Paraffinschnitzeln getrocknet und dann gewogen. Als Beispiel möge folgendes Versuchsprotokoll angeführt werden.

In Arbeit genommen: 12,85 g Rohprodukt.

Nummer der Fraktion	Menge des Lösungsmittels	Auskristallisiert	Die auskristallisierte Substanz beginnt weich zu werden bei	Die auskristallisierte Substanz und schmilzt
1.	250 ccm	3,95 g	75°	nicht ganz scharf bei 80°—85°
2.	250 ccm	2,53 g	80°	nicht ganz scharf bei 85°—88°
3.	250 ccm	0,41 g	95°—100°	107°—109°
4.	250 ccm	0,47 g	101°—102°	109°—110°
5.	250 ccm	0,44 g	105°—106°	110,5°—111°
6.	250 ccm	0,42 g	106°	110,5°—111,5°
7.	150 ccm	0,17 g	109°	110,5°—111,5°

Die schwach gelblich gefärbte 1. Auskochung schied beim Erkalten eine verhältnismäßig beträchtliche Menge eines farblosen Öls ab, welches nach dem Impfen mit einer kleinen Probe des niedrig schmelzenden Amids langsam zu kristallisieren begann; später schied sich an der Kolbenwand viel Substanz in feinen, weißen Nadelbüscheln ab.

Die fast farblose 2. Auskochung schied nur wenig Öl ab, welches schon nach kurzer Zeit spontan kristallisierte; später schieden sich auch hier feine, weiße Nadelbüschel ab.

Die völlig farblose 3. Auskochung schied kein Öl, sondern farblose, glänzende, kurze Nädelchen ab.

Die folgenden Auskochungen verhielten sich ähnlich wie die 3., nur wurden die Nadeln immer länger (über 1 cm), zeigten immer ausgesprochener schönen Seideglanz und waren nicht mehr büschelartig zusammengewachsen. In der letzten Auskochung bildete das ausgeschiedene Amid ein Gewirr weißer, haarfeiner, langer, äußerst biegsamer Nadeln, die die Flüssigkeit breiartig erfüllten, ähnlich wie nasse Watte.

Die Auscheidung der ersten zwei Auskochungen sind schon ziemlich reines leichtlösliches Amid (Schmelzp. 86°), während die folgenden Auskochungen fast reines schwer lösliches Amid (Schmelzp. 112°) lieferten; der Schmelzpunkt zeigt deutlich, daß die letzte Fraktion die reinste ist.

Dieses Beispiel zeigt, mit wie einfachen Mitteln man im vorliegenden Falle die Existenz mindestens zweier Substanzen

im Rohprodukt nachweisen kann; sehr charakteristisch kommt in der Tabelle der Anstieg des Schmelzpunktes und die Abnahme der Löslichkeit zum Ausdruck.

Die klaren, petrolätherischen Filtrate wurden getrennt von einander so weit wie möglich eingedampft und Gewicht und Schmelzpunkt der kristallinisch erstarrten Rückstände bestimmt. Nur die zwei letzten Fraktionen lieferten hierbei einigermaßen reines hochschmelzendes Amid (Schmelzpunkt zwischen 106° und 111°); im oben angeführten Beispiele je 0,10 g; die Rückstände der ersten fünf Fraktionen (in Summa 1,65 g) waren Gemische beider Isomeren (Schmelzpunkt nicht höher als 87°—89°).

Die einzelnen Kristallfraktionen mehrerer solcher Versuche wurden nach Maßgabe ihres Schmelzpunktes und ihrer Löslichkeit vereinigt und nun von neuem in der oben beschriebenen Weise mit siedendem Petroleumäther extrahiert. Man nähert sich so ziemlich schnell einem Endzustand, der daran zu erkennen ist, daß die einzelnen Kristallfraktionen einer Extraktionsreihe keine wesentlichen Differenzen im Schmelzpunkt und in der Substanzmenge mehr aufweisen.

Welcher Grad von Reinheit mit diesem Trennungsverfahren im vorliegenden Falle erreicht wurde, zeigen am besten folgende Notizen:

8,37 g schon ziemlich reines hochschmelzendes Amid wurde fraktioniert mit Petroleumäther ausgekocht; 7 Fraktionen zu je 450 ccm Petroläther, die achte 250 ccm; es wurde je eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Alle 8 Auskochungen schieden vollkommen übereinstimmend beim Erkalten ein dichtes Gewirr schneeweißer, seideglänzender, äußerst dünner und sehr langer, biegsamer Nadeln ab, welches ähnlich wie nasse Watte aussah.

Diese 8 Kristallfraktionen (Tab. s. folgende Seite) sind die reinsten von mir dargestellten Proben des hoch schmelzenden Amids; Beschreibung der Eigenschaften s. S. 347.

Nummer der Fraktion	Auskristallisiert[1])	Die auskristallisierte Substanz beginnt weich zu werden bei	und schmilzt bei
1.	0,62 g	107°	109,5°—111°
2.	0,77 g	108°	110,5°—111°
3.	0,92 g	109°	110,5°—111°
4.	0,92 g	109°	111° —111,5°
5.	0,81 g	110°	111° —112°
6.	0,84 g	110°	111° —112°
7.	0,99 g	109°	111° —112°
8.	0,37 g	109°	111° —112°

14,37 g schon ziemlich reines niedrig schmelzendes Amid wurde fraktioniert mit Petroläther ausgekocht; 6 Fraktionen zu je 250 ccm; bei den fünf ersten Fraktionen wurde je 30 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht, bei der letzten 70 Minuten lang.

Keine einzige dieser Auskochungen schied auch nur vorübergehend ein Öl ab[2]); aus allen schieden sich feine, schneeweiße, seideglänzende Nadelbüschel ab.

Nummer der Fraktion	Auskristallisiert[1])	Die auskristallisierte Substanz beginnt weich zu werden bei	und schmilzt bei
1.	1,53 g	81°	87° —88°
2.	2,13 g	82°	87° —88°
3.	2,18 g	82°	86,5°—87,5°
4.	1,86 g	82°	86,5°—87,5°
5.	0,78 g	82°	86,5°—87,5°
6.	1,07 g	82°	86,5°—87,5°

[1]) Das Abgießen der Lösung vom Ungelösten gelingt nicht immer gleich gut; vielleicht sind auch die Unterschiede bei dem ganz unvermeidlichen Verdunsten eines Teiles des Lösungsmittels Schuld daran, daß die Gewichtsmengen des Auskristallisierten keine stetige Reihe bilden.

[2]) Daß das niedrig schmelzende Isomere sich aus der heißen petrolätherischen Lösung zunächst ölig ausscheidet (Ber. 37, 2708 (1904), konnte bei der vorliegenden Versuchsreihe bei der Verarbeitung größerer Substanzmengen nur dort beobachtet werden, wo es sich um noch nicht hinreichend reines Material handelte.

Diese Kristallfraktionen sind die reinsten von mir dargestellten Proben des niedrig schmelzenden Amids; Beschreibung der Eigenschaften s. S. 352 ff.

Eine vollkommen scharfe Trennung der beiden stereoisomeren Amide kann auf diesem Wege natürlich nicht erreicht werden; doch genügt das Erreichbare zu einer wenigstens angenäherten Schätzung des Mengenverhältnisses der beiden Isomeren im Ausgangsmaterial. So konnte z. B. aus 55,99 g Rohprodukt (Material von drei in gleicher Weise ausgeführten Versuchen) 8,78 g hochschmelzendes Amid vom Schmelzpunkt 106°—112° und 31,27 g niedrig schmelzendes Amid vom Schmelzp. 75,5°—89° isoliert werden. 8,78 g + 31,27 g = 40,05 g ist 71,5 % der Menge des Rohproduktes; der Rest der Gesamtmenge (28,5 %) ist zum Teil (in Form eines Gemisches beider Isomeren) in kleinen Mengen dunkel gefärbter Mutterlaugen enthalten, oder ist bei den vielen Schmelzpunktsbestimmungen, Extraktionen, Filtrationen usw. verloren gegangen. Macht man in Ermangelung besserer und sicherer Anhaltspunkte die Voraussetzung, daß in diesem der Trennung entgangenen Reste von 28,5 % die beiden Isomeren in demselben Mengenverhältnisse enthalten waren, wie in der Hauptmenge (71,5 %), so ergibt sich, daß im Rohprodukte auf ein Gewichtsteil des hochschmelzenden Isomeren etwa 3,6 Gewichtsteile des niedrig schmelzenden enthalten waren; vielleicht ist die relative Menge des niedrig schmelzenden Isomeren sogar noch größer.

Zum Schluß sei erwähnt, daß gelegentlich versucht wurde, die beiden Isomeren durch direktes Auslesen der manchmal gut unterscheidbaren Kristalle zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt (Gemisch der beiden Stereoisomeren) mit so viel Petroleumäther am Rückflußkühler gekocht, daß die Gesamtmenge (oder wenigstens die Hauptmenge) des Rohproduktes in Lösung ging; hierzu war 110 ccm Petroleumäther auf 1,00 g trockenes Rohprodukt erforderlich. Beim Erkalten der heiß filtrierten petrolätherischen Lösung schied sich zunächst ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus: sehr kleine, verfilzte Nadeln, die in dichter, gleichmäßig dünner Schicht die Gefäßwand bekleideten und ziemlich fest daran hafteten. Über Nacht schieden sich auf dieser Schicht Kristalle von

wesentlich anderem Habitus ab: halbkugelige Warzen (bis etwa 7 mm Durchmesser) von radial sehr dicht zusammengewachsenen, weißen, seideglänzenden Nadeln. Diese Warzen sind das niedrig schmelzende Isomere, denn diese Substanz beginnt etwa bei 80° weich zu werden und schmilzt bei 85° bis 86,5° (bei einem anderen Versuche 86°—88°). Der zuerst abgeschiedene Filz ist das hochschmelzende Isomere; bei dem einen Versuch gelang die Auslese des hoch schmelzenden Isomeren nur schlecht, denn hier schmolz die zuerst ausgeschiedene Substanz (Filz feiner Nadeln) bei 84°—86° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 97° klar wurde; bei einem anderen Versuche jedoch begann diese Substanz erst bei etwa 96° weich zu werden und schmolz bei weiterem Erwärmen unscharf bei etwa 105° (Hauptmenge 103°—105°), war also wesentlich reiner, als die vorher beschriebene Substanz.

Die Trennung der beiden Isomeren durch direkte Auslese ist im vorliegenden Falle nach meinen bisher gewonnenen Erfahrungen nur sehr unvollkommen und recht mühevoll; man kann so höchstens eine nur recht rohe Scheidung erreichen; die vorher beschriebene Trennung mittels Petroläther ist zweifellos rationeller.

Das hochschmelzende α-Phenyläthylamid der Benzyläthylessigsäure.

Darstellung, Isolierung und Reinigung siehe die vorhergehenden Abschnitte, besonders S. 344.

I. 0,1239 g Substanz gaben 5,8 ccm N bei 20,4° und 746 mm.[1])
II. 0,2265 g Substanz gaben 10,35 ccm N bei 22,2° und 755,5 mm.
III. 0,2433 g Substanz gaben 0,7138 g CO_2 und 0,1782 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{23}ON$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	81,1	—	—	81,1 %
H	8,2	—	—	8,2 „
N	5,0	5,2	5,1	— „.

Molekulargewichtsbestimmungen in erstarrendem Benzol:

I.	18,44 g Benzol;	0,1507 g Substanz;	0,1558°	Depression.
	„ „	0,2176 g „	0,2293°	„
II.	18,69 g „	0,2129 g „	0,2205°	„
	„ „	0,4647 g „	0,4800°	„

[1]) Die in der vorläufigen Mitteilung (Ber. 37, 2702 [1904]) publizierten Bestimmungen sind der Vollständigkeit halber hier nochmals mit angeführt.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{19}H_{23}ON$:	I.		II.	
281,2	262	257[1])	258	289.[2])

Das zur ersten Stickstoff- und zur ersten Molekulargewichtsbestimmung verwendete Material war anderer Provenienz als das zu den übrigen Bestimmungen verwendete.

Kristallhabitus und Schmelzpunkt s. S. 344—345; hinzuzufügen ist, daß die Substanz ohne Zersetzung und Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Das geschmolzene Amid wird beim Erkalten unter den Schmelzpunkt anscheinend nur sehr langsam kristallinisch; auch konnte gelegentlich konstatiert werden, daß das Amid aus übersättigten Lösungen sich oft auffallend langsam ausscheidet.

Das Amid ist in siedendem Wasser so gut wie unlöslich, löst sich hingegen schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol; es ist schwer löslich in kaltem- leichter in siedendem Petroleumäther. 1,00 g Substanz erfordert zur Lösung 350—450 ccm siedenden Petroleumäther. Derartige Löslichkeitsbestimmungen können mit siedendem Petroleumäther natürlich nicht sehr genau ausfallen, denn „siedender Petroleumäther“ ist hinsichtlich Temperatur und Zusammensetzung nicht hinreichend genau reproduzierbar. Aus der siedend heiß gesättigten petrolätherischen Lösung kristallisiert beim Erkalten etwa 75 % bis 82 % der in der Siedehitze gelösten Substanzmenge wieder aus. Gelegentlich der Molekulargewichtsbestimmungen wurde gefunden, daß 100 g reines Benzol bei seinem Erstarrungspunkt mehr als 2,485 g und bei + 10° weniger als 2,937 g Substanz zu lösen vermag; die Löslichkeit in Benzol nimmt mit steigender Temperatur zu.

Die reine Substanz hat im fein pulverisierten Zustande die höchst lästige Eigenschaft, außerordentlich stark zu zerstäuben, wie wenn sie stark elektrisch sei. Zum Einfüllen

---

[1]) Die in der vorläufigen Mitteilung (Ber. 37, 2702 [1904]) publizierten Bestimmungen sind der Vollständigkeit halber hier nochmals mit angeführt.

[2]) Säureamide zeigen in Benzollösung Assoziation (Auwers, Z. physik. Ch. 23, 449 [1897]); warum dieselbe hier so wenig zum Ausdruck kommt, ist mir nicht klar; vergl. S. 326 und S. 353.

ins Substanzrohr (für die Molekulargewichtsbestimmungen) mußte die Substanz daher zunächst in Pastillen gepreßt werden; letztere ließen sich sehr bequem zerkleinern und in Pulverform ins Rohr füllen, ohne daß etwas verstäubte.

Die Substanz erwies sich in etwa 10-prozentiger, alkoholischer Lösung im Dezimeterrohr als praktisch inaktiv ($[\alpha]_D$ sicher kleiner als $+ 0{,}105^0$).

Zum Nachweis der Strukturidentität der beiden stereoisomeren α-Phenyläthylamide der Benzyläthylessigsäure wurden beide verseift. Die Theorie fordert, daß beide dieselben Verseifungsprodukte liefern, nämlich inaktive Benzyläthylessigsäure und inaktives α-Phenyläthylamin. Da das α-Phenyläthylamid der Hydrozimmtsäure sich so auffallend widerstandsfähig gegen methylalkoholisches Kali erwiesen hatte, hingegen durch kochende verdünnte Salzsäure verhältnismäßig gut verseift werden kann (s. S. 329—330), so wurde auch hier zunächst ein solcher Versuch, wenn auch nicht ganz mit dem erwünschten Erfolge angestellt.

1,4 g reines hochschmelzendes Amid (ca. 5 M-M) wurde mit 60 ccm ca. 5,55 fach normaler Salzsäure (spez. Gew. 1,092; ca. 333 Millimolen) 37 Stunden in einem Erlenmeyerkolben mit angeschliffenem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 9 stündigem und nach 18 stündigem Kochen wurde das geschmolzene Amid beim Erkalten wieder fest; erst nach 27 stündigem Kochen blieb es auch bei Zimmertemperatur ölig. Nach beendigtem Kochen wurde der erkaltete Kolbeninhalt mit Kochsalz gesättigt und 5 mal ausgeäthert. Aufarbeitung der wäßrigen Lösung s. S. 350.

Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung saurer Bestandteile mehrere Male mit verdünnter Sodalösung und zuletzt mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde der Äther abdestilliert, wobei 0,83 g gelbbraun gefärbtes Säureamid zurückblieb (59 % der angewandten Substanz); nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Petroleumäther zeigte diese Substanz den richtigen Schmelzp. 111°—112°.

Die vereinigten Sodalösungen wurden mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und sorgfältig ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen, welche die bei der Verseifung in Freiheit gesetzte Benzyläthylessig-

säure enthalten mußten, wurden mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Dann wurde der Äther abdestilliert und die zurückgebliebene flüssige Säure (Gewicht nicht bestimmt) ohne weitere Reinigung direkt ins Chlorid verwandelt. Zu diesem Zwecke wurden 10 Tropfen Thionylchlorid zugesetzt; dann wurde der Kolben eine halbe Stunde bei Atmosphärendruck im Wasserbad auf 30° erwärmt (Rückflußkühler) und schließlich bei Zimmertemperatur evakuiert, bis alle flüchtigen Substanzen (SO_2, HCl, $SOCl_2$) entfernt waren. Auch das so gewonnene Säurechlorid wurde nicht gereinigt, sondern direkt ins Anilid verwandelt, indem eine Lösung von 0,47 g frisch destilliertem Anilin (5 Millimolen) in 10 ccm natriumtrockenem Äther zugesetzt wurde. Nachdem diese Mischung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad auf 40° erwärmt worden war (Rückflußkühler), wurde der erkaltete Kolbeninhalt mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, gut durchgeschüttelt und die Schichten getrennt. Die ätherische Lösung wurde filtriert und das beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende rohe Anilid aus siedendem Petroleumäther umkristallisiert. Hierbei schied sich 0,11 g Anilid (0,43 Millimolen) in vollkommen farblosen, langen, derben, glasglänzenden, stark lichtbrechenden Prismen vom Schmelzp. 90,5°—91° ab; eine Probe dieser Substanz wurde mit reinem Benzyläthylessigsäureanilid gemischt, welches aus reiner, destillierter Säure und Anilin dargestellt war (s. S. 339); diese Mischprobe schmolz auch bei 91°. Hierdurch wird bewiesen, daß die bei der Verseifung entstehende Säure Benzyläthylessigsäure ist.

Zum Nachweis des bei der Verseifung aus dem Amid abgespaltenen α-Phenyläthylamins wurde die salzsaure wäßrige Lösung (s. S. 349) nach der Entfernung des unveränderten Säureamids und der Benzyläthylessigsäure mit festem Ätznatron gesättigt und das am Geruch deutlich erkennbare Amin mit Wasserdampf in eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Vorlage destilliert.

Der Inhalt der Vorlage wurde auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und durch Zusatz von etwas cyansaurem Kalium in den entsprechenden Harnstoff $C_6H_5.CH(CH_3).NH.CO.NH_2$ verwandelt.

Allmählich kristallisierte eine äußerst geringe Menge Harnstoff aus, die aus siedendem Benzol umkristallisiert wurde. Eine Probe dieser Substanz und eine Mischprobe mit reinem α-Phenyläthylharnstoff (s. S. 321) wurden gleichzeitig in demselben Bade erwärmt. Beide Proben begannen gleichzeitig bei etwa 132° weich zu werden und schmolzen gleichzeitig und scharf bei 137°.

Da bei diesem Versuche die Verseifung trotz des langen Kochens recht unvollständig geblieben war, wurde ein zweiter Versuch im Einschmelzrohr ausgeführt: 1,4 g reines, hochschmelzendes Amid (ca. 5 Millimolen) wurde mit 15 ccm ca. 5,55fach normaler Salzsäure (spez. Gew. 1,093; ca. 83 Millimolen) im zugeschmolzenen Rohr 21 Stunden lang auf 110° bis 132° erwärmt. Zum Schluß schwamm auf der farblosen Salzsäure ein auch bei Zimmertemperatur nicht erstarrendes, rotbraunes Öl. Aufarbeitung des Rohrinhalts genau wie auf S. 349—351.

Ein Teil der färbenden Substanzen ging in die Sodalösung, ein Teil blieb im Äther. Zurückgewonnen 0,52 g braungefärbtes, nach Petroleum riechendes Amid = 37 % des Ausgangsmaterials; beim Auswaschen mit wenig Petroleumäther blieb nur 0,1 g (7 % des Ausgangsmaterials) fast farbloses Amid zurück, das aus siedendem Petroleumäther umkristallisiert wurde; Schmelzpunkt 111°—111,5°. An rohem Benzyläthylessigsäureanilid wurde 0,71 g gewonnen (ca. 2,8 M-M; entspricht also ca. 56 % des angewandten Ausgangsmaterials); einmaliges Umkristallisieren aus siedendem Petroläther genügte anscheinend noch nicht zur Reinigung, denn es kristallisierten feine Blättchen[1]) aus (nicht Nadeln) vom Schmelzp. 88,5°—89°; die Mischprobe mit reinem Anilid schmolz bei 89,5°—90°; reines Anilid allein bei 91°. Beim zweiten Umkristallisieren aus siedendem Petroleumäther schieden sich die sehr charakteristischen, dicken, glasglänzenden Nadeln ab vom Schmelzpunkt 90,5; Schmelzpunkt der Mischprobe mit reinem Anilid 90,5°—91°.

An rohem α-Phenyläthylharnstoff, $C_6H_5.CH(CH_3).NH.CO.NH_2$, (schöne Nädelchen) wurde 0,08 g gewonnen (ca.

[1]) S. auch S. 340 u. S. 356.

0,5 M-M; entspricht also ca. 10% des Ausgangsmaterials); nach dem Umkristallisieren aus siedendem Benzol schmolz der Harnstoff bei 137°; denselben Schmelzpunkt zeigte eine Mischprobe dieser Substanz mit reinem α-Phenyläthylharnstoff.

Tabellarische Übersicht über die Verseifungen.

100 Mol. Amid wurden	Unverändert zurückgewonnen:	Benzyläthylessigsäureanilid:	α-Phenyläthylharnstoff:
37 Stunden mit 6660 Mol. verd. HCl bei Atmosphärendruck gekocht	59 Moleküle	8,7 Moleküle	sehr wenig
21 Stunden im Einschmelzrohr mit 1660 Mol. verd. HCl auf 110°—132° erwärmt	7—37 Moleküle	56 Moleküle	10 Moleküle

Daß bei beiden Versuchen Benzyläthylessigsäure und α-Phenyläthylamin nicht in äquivalenten Mengen aufgefunden wurden, hat seinen Grund wohl sicher zum Teil in der auf S. 319 besprochenen Eigenschaft des α-Phenyläthylamins, unter dem Einflusse heißer Salzsäure Ammoniak abzuspalten (s. auch S. 357).

Das niedrig schmelzende α-Phenyläthylamid der Benzyläthylessigsäure.

Darstellung, Isolierung und Reinigung s. S. 341 ff., besonders S. 345.

I. 0,1620 g Substanz gaben 7,20 ccm N bei 12,2° und 747,6 mm.
II. 0,2534 g Substanz gaben 11,68 ccm N bei 24,2° und 754,5 mm.
III. 0,2827 g Substanz gaben 0,8361 g CO_2 und 0,2064 g H_2O.
IV. 0,3679 g Substanz gaben 1,0908 g CO_2 und 0,2723 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{23}ON$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	81,1	—	—	80,7	80,9 %
H	8,2	—	—	8,2	8,3 „
N	5,0	5,2[1])	5,1	—	— „.

[1]) S. Fußnote 1 von S. 347.

Molekulargewichtsbestimmungen in erstarrendem Benzol:

I.	19,63 g Benzol;	0,4297 g	Substanz;	0,3800°	Depression.
	„ „	0,7280 g	„	0,5897°	„
II.	17,96 g „	0,3963 g	„	0,3800°	„
	„ „	0,7258 g	„	0,6193°	„

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{19}H_{23}ON$:	I.		II.	
281,2	288	314[1])	290	326.

Hierzu vergl. S. 348, 2. Fußnote.

Das zur ersten Stickstoff- und zur ersten Molekulargewichtsbestimmung verwendete Material war anderer Provenienz, als das zu den übrigen Bestimmungen verwendete.

Natürlich schmilzt auch dieses Amid ohne Zersetzungserscheinungen und ohne Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit. Der Schmelzp. (86,5°—87,5°, s. S. 345) liegt dem des α-Phenyläthylamids der Hydrozimtsäure (89°; s. S. 328) recht nahe. Daher könnte der Einwand erhoben werden, daß die hier als niedrig schmelzendes α-Phenyläthylamid der Benzyläthylessigsäure beschriebene Substanz vielleicht nichts anderes sei als das α-Phenyläthylamid der Hydrozimtsäure; wenn bei der Äthylierung des Benzylmalonsäureesters ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert bleibt, so können ja im Endprodukt neben Derivaten der Benzyläthylessigsäure event. auch solche der Benzylessigsäure, d. i. der Hydrozimtsäure auftreten. Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen geben hier keine hinreichend sichere und eindeutige Entscheidung:

	M	C	H	N
$C_{19}H_{23}ON$:	281,2	81,1	8,2	5,0 %
$C_{17}H_{19}ON$:	253,2	80,6	7,6	5,5 „.

Doch ist es mit Rücksicht auf die bei der Darstellung der Benzyläthylessigsäure beobachtete Vorsicht vollkommen ausgeschlossen, daß 75 % bis 80 % des Reaktionsproduktes (s. S. 346) ihre Entstehung einer bis dahin übersehenen Verunreinigung verdanken sollten; ferner sprechen gegen den oben erwähnten Einwand die Verseifungsversuche (S. 355 ff.) und folgende vergleichende Schmelzpunktsbestimmung: in einem Bade wurden gleichzeitig zwei Schmelzpunktsröhrchen erwärmt; das eine war mit reinem Hydrozimtsäure-α-phenyl-

[1]) S. Fußnote 1 von S. 347.

äthylamid beschickt, das andere mit einem gut gemengten Gemisch etwa gleicher Teile dieser Substanz (Schmelzp. 88° bis 89°) und des niedrig schmelzenden α-Phenyläthylamids der Benzyläthylessigsäure (Schmelzp. 86,5°—87,5°). Dieses Gemisch wurde bei 60° weich und begann bei 61° zu einer trüben Flüssigkeit zu schmelzen, die bei 75° vollkommen klar wurde; das reine Hydrozimtsäure-α-phenyläthylamid blieb bis 85° vollkommen unverändert, wurde bei 86° weich und schmolz bei 88°—89,5° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Hierdurch wird eindeutig bewiesen, daß die als niedrig schmelzendes α-Phenyläthylamid der Benzyläthylessigsäure bezeichnete Substanz sicher nicht identisch ist mit dem Hydrozimtsäure-α-phenyläthylamid.

Das niedrig schmelzende α-Phenyläthylamid der Benzyläthylessigsäure kristallisiert beim Erkalten aus dem Schmelzfluß nicht oder wenigstens nur ungeheuer langsam; in diesem unterkühlten, anscheinend amorphen Zustande, bildet sie eine durchscheinende, zähe Masse, die wie Vaseline aussieht. Weder lange andauerndes Abkühlen im Kältegemisch, noch Erwärmen auf 80°—55°[1]) veranlaßte eine bemerkbare Kristallisation obwohl gleichzeitig schön kristallisiertes Amid eingeimpft und die Wände des Gefäßes kräftig mit dem Glasstab gerieben wurden. Auch wenn man eine benzolische Lösung des Amids bei Zimmertemperatur im Vakuum eindampft, erhält man das Amid in dem oben beschriebenen vaselineähnlichen Zustand. Durch Umkristallisieren aus siedendem Petroläther oder durch Eindunstenlassen einer bei Zimmertemperatur gesättigten petrolätherischen Lösung kann man das anscheinend amorphe Amid in schön kristallisierten Zustand bringen.

Der Kristallhabitus dieser Substanz erinnert, wenn man sehr reines Material anwendet, sehr an den des hochschmelzenden Isomeren (s. S. 344). Aus einer langsam verdunstenden, bei Zimmertemperatur gesättigten petrolätherischen Lösung erhält man oft sehr schöne, kugelige Aggregate feinster, weißer, seideglänzender Nadeln.

Das niedrig schmelzende Amid ist in siedendem Wasser

[1]) Tammann hat kürzlich darauf hingewiesen, daß Erwärmen auf eine passend gewählte Temperatur die Kristallisation oft wesentlich beschleunigt (Kristallisieren und Schmelzen; S. 158).

so gut wie unlöslich, löst sich hingegen schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. 1,00 g Amid löst sich in etwa 80—110 ccm siedendem Petroleumäther, beim Erkalten scheiden sich 0,79 g bis 0,88 g wieder aus. Bei Zimmertemperatur erfordert 1,00 g Amid zur Lösung etwa 400 ccm Petroläther. Aus den Beobachtungen bei den Molekulargewichtsbestimmungen folgt, daß 100 g reines Benzol bei seinem Erstarrungspunkt mehr als 4,04 g niedrig schmelzendes Amid zu lösen vermag. Diese Angaben zeigen, daß das niedrig schmelzende Amid sowohl in Petroläther, als auch in kaltem Benzol beträchtlich leichter löslich ist, als das hochschmelzende Isomere (s. S. 311).

Das niedrig schmelzende Amid zerstäubt im pulverisierten Zustande ähnlich, jedoch gewöhnlich nicht so lebhaft wie das hochschmelzende Amid. Selbstverständlich ist auch das niedrig schmelzende Amid optisch inaktiv (in ca. 10 prozent. alkoholischer Lösung im Dezimeterrohr geprüft).

Hydrolytische Spaltung.

1,40 g reines niedrig schmelzendes Amid (ca. 5 M-M) wurde 28 Stunden am Rückflußkühler bei Atmosphärendruck mit 60 ccm 5,55fach normaler Salzsäure (spez. Gew. 1,093; ca. 333 M-M) gekocht. Nach dem Erkalten schwamm auf der Salzsäure ein gelb gefärbtes, zähes Öl. Aufarbeitung genau wie auf S. 349 ff. angegeben. Zurückgewonnen wurde 0,99 g rohes Amid, d. i. fast 71 % der angewandten Substanz; das Amid zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Petroläther den Schmelzp. 86,5°—87,5°. Das aus der Reaktionsmasse gewonnene Benzyläthylessigsäureanilid (Gewicht nicht bestimmt) kristallisierte aus Petroläther in schönen, glasglänzenden, farblosen Nadeln, die zu Büscheln zusammengewachsen waren. Diese Substanz schmolz, genau wie ihre Mischprobe mit reinem Benzyläthylessigsäureanilid (s. S. 339) bei 90,5°. Mit Rücksicht auf S. 353 sei erwähnt, daß das Anilid der Hydrozimtsäure bei 92° schmilzt. Die Gegenwart von α-Phenyläthylamin in der Reaktionsflüssigkeit konnte nach dem Alkalischmachen am Geruch deutlich erkannt werden; doch war die Menge des Amins so gering, daß gar kein α-Phenyläthylharnstoff erhalten wurde.

Bei einem zweiten Versuch wurden 1,4 g des niedrig schmelzenden Amids (ca. 5 M-M) mit 15 ccm ca. 6,66fach normaler Salzsäure (spez. Gewicht 1,110; ca. 100 M-M HCl) 20,5 Stunden lang auf 110°—150° im Einschmelzrohr erwärmt. Im erkalteten Rohr schwamm auf der farblosen Salzsäure ein rotbraunes, petroleumähnlich riechendes Öl. Aufarbeitung wie bei den früheren Versuchen. An Stelle des unveränderten Säureamids wurden 0,40 g (d. i. fast 29 % der angewandten Substanzmenge) einer rotbraunen Schmiere gewonnen, die auch nach dem Einimpfen reiner Substanz nicht kristallisierte. Die Menge des rohen Benzyläthylessigsäureanilids betrug 1,03 g (ca. 4,1 M-M; entspricht also fast 82 % des angewandten Ausgangsmaterials). Beim ersten Umkristallisieren aus siedendem Petroleumäther fielen Blättchen aus (genau wie auf S. 351), beim zweiten Umkristallisieren die charakteristischen Nadeln, welche bei 87° weich wurden und bei 90,5°—91,0° schmolzen, genau übereinstimmend mit einer gleichzeitig in demselben Bade erwärmten Mischprobe dieser Substanz mit reinem Benzyläthylessigsäureanilid (s. S. 339).

An α-Phenyläthylharnstoff wurde nur 0,07 g isoliert (ca. 0,4 M-M; entspricht also knapp 9 % des Ausgangsmaterials); dieser Harnstoff begann bei 131° weich zu werden und schmolz bei 135,5°; eine mit reinem α-Phenyläthylharnstoff gemischte Probe begann bei 132° weich zu werden und schmolz bei 136,5°—137°; der reine Harnstoff schmilzt bei 137°.

Das Resultat dieser Verseifungen ist also im wesentlichen dasselbe wie beim hochschmelzenden Amid.

Tabellarische Übersicht über die Verseifungen.

100 Mol. Amid wurden:	unverändert zurückgewonnen:	Benzyläthylessigsäureanilid:	α-Phenyläthylharnstoff:
28 Stunden lang mit 6660 Mol. verdünnter HCl bei Atmosphärendruck gekocht	fast 71 Mol.	nicht gewogen	0 Mol.
20,5 Stunden lang im Einschmelzrohr mit 2000 Mol. verdünnter HCl auf 110°—150° erwärmt	kein Amid, sondern nur rotbraune Schmieren (29 % der angewandten Substanzmenge)	fast 82 Mol.	weniger als 9 Mol.

Betreffs der schlechten Ausbeute an α-Phenyläthylharnstoff s. S. 318, 320 und 352.

Zum Schluß mögen noch einige Bemerkungen Platz finden, die vorher ohne Störung des Zusammenhanges nicht hätten eingeschoben werden können.

Es scheint, daß sich nur schwierig an den beiden stereoisomeren Säureamiden Konfigurationsänderungen vollziehen (partielle Umwandlung des einen in das andere), oder richtiger ausgedrückt: es scheint, daß Konfigurationsänderungen erst bei so hohen Temperaturen eintreten, daß vorher Änderungen der Struktur erfolgen (Entstehung der rotbraunen Schmieren, der petroleumähnlich riechenden Substanz; s. S. 351 u. 356). Bei den unter milderen Bedingungen durchgeführten Versuchen (Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Atmosphärendruck s. S. 349 u. 355) konnte wenigstens immer nur das Ausgangsmaterial, nie das stereoisomere Amid aufgefunden werden (s. S. 349 und 355). Auch bei den übrigen Versuchen (Umkristallisieren usw.) wurde keine, auf partielle oder vollständige Umwandlung des einen Isomeren in das andere hindeutende Erscheinung beobachtet.

Hieraus folgt, daß die beiden stereoisomeren α-Phenyläthylamide der Benzyläthylessigsäure sicher nicht dimorphe Modifikationen einer und derselben Substanz sind.

Hrn. Dr. W. Schneider und Hrn. Dr. Chr. Schätzlein spreche ich meinen besten Dank für ihre außerordentlich fleißige und gewissenhafte Unterstützung aus.

Nachschrift: Daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf α-Phenyläthylamin nicht Phenylmethylcarbinol entsteht (s. S. 319), sondern α-Chloräthylbenzol, hat inzwischen Marckwald nachgewiesen (Ber. 38, 805 [1905]; vergl. auch Curtius, dies. Journ. [2] 62, 97 (1900).

Über colloïdale Metalle der Platinreihe I;

von

A. Gutbier und **G. Hofmeier.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Universität Erlangen.

Der Eine von uns hat in einigen, im Laufe der letzten beiden Jahre publizierten Abhandlungen[1]) zeigen können, daß das Hydrazinhydrat sich außerordentlich gut zur Darstellung einer großen Reihe von colloïdalen Metalllösungen verwenden läßt, und hat in einer Arbeit[2]) schon speziell darauf hingewiesen, daß sich mit Hilfe dieses Reduktionsmittels auch die flüssigen Hydrosole der Platinmetalle leicht darstellen lassen.

Ausgehend von der Tatsache, daß speziell die flüssigen Hydrosole dieser Metalle, soweit sie bisher von uns gewonnen wurden, niemals eine große Beständigkeit aufweisen, sondern bei längerem Stehen immer Neigung zur Sedimentbildung verraten, haben wir es nun jetzt zur Aufgabe gemacht, beständige Colloïde herzustellen; die Erwartung, daß dieser Fall eintreten würde, wenn als suspendierendes Medium eine Flüssigkeit von höherer Viskosität verwendet würde, hat ihre Bestätigung gefunden: es ist uns mit Hilfe einer wäßrigen Lösung von Gummi arabicum[3]) gelungen, sehr beständige Hydrosole der Platinmetalle darzustellen, über deren Bereitung und Eigenschaften wir im folgenden kurz berichten wollen.[4])

---

[1]) A. Gutbier, Z. f. anorg. Ch. **31**, 448; **32**, 51 u. 91, 106, 347; **39**, 112; **42**, 177.

[2]) Z. f. anorg. Ch. **32**, 347.

[3]) Vergl. A. Gutbier, Z. f. anorg. Ch. **42**, 177.

[4]) Die vorliegende Abhandlung ist ein kurzer Auszug aus der Inauguraldissertation des Hrn. G. Hofmeier: Über anorganische Kryptoïde und Colloïde. Erlangen. A. Gutbier.

1. Platin.

Colloïdales Platin, welches ja schon von A. Lottermoser[1]), G. Bredig[2]), A. Gutbier[3]), Ferd. Henrich[4]) und jüngst von C. Paal und K. Amberger[5]) dargestellt worden ist, läßt sich nach unserem Verfahren leicht folgendermaßen gewinnen:

Eine verdünnte Lösung von Platinchlorid — am vorteilhaftesten 1:1000 — wird zunächst mit dem gleichen Volumen einer vorher drei Stunden lang auf 95° erhitzten Gummi arabicum-Lösung — 1:100 — und dann mit einigen wenigen Tropfen einer verdünnten wäßrigen Lösung von Hydrazinhydrat — 1:2000 — versetzt; schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt Reduktion ein, denn die Lösung färbt sich dunkelbraun, ohne aber selbst beim Kochen metallisches Platin abzuscheiden.

Wenn sich die Farbe der Flüssigkeit auf Zusatz von neuen Mengen des Reduktionsmittels nicht mehr verändert, unterwirft man das Reaktionsgemisch der Dialyse, nach deren Beendigung man eine äußerst beständige colloïdale Lösung vorfindet.

Das durch die Dialyse gereinigte Hydrosol läßt sich durch Papier ohne Zersetzung filtrieren und auch bis zu einem gewissen Grade durch Eindampfen auf dem Wasserbade konzentrieren; erst bei starkem Eindampfen scheidet sich eine geringe Menge Platin ab, von welchem abfiltriert das Filtrat sich mit dem ursprünglich gewonnenen Hydrosol konform erweist. Engt man aber derartige Lösungen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure ein, so erhält man ein festes Hydrosol, welches sich in lauwarmem Wasser leicht wieder vollständig auflöst.

Elektrolyten gegenüber zeigen derartige Lösungen immerhin noch eine ziemlich große Empfindlichkeit, während der Einfluß des Lichtes keine zersetzende Wirkung mehr hervor-

---

[1]) Anorganische Colloïde, Stuttgart 1901.
[2]) Anorganische Fermente, Leipzig 1901.
[3]) Z. f. anorg. Ch. 32, 347.
[4]) Ber. 36, 609.
[5]) Ber. 37, 124.

zurufen scheint; bei dem Schütteln mit Baryumsulfat und mit Tierkohle wird der colloïdale Zustand zerstört, denn nach kurzem Stehen ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ungefärbt.[1])

Es galt nun noch nachzuweisen, ob Hydrazinhydrat Platinchloridlösungen wirklich bis zum Metall reduziert, und ob nicht etwa eine Bildung von Hydroxyden stattfände.

Zu diesem Zwecke zerstörten wir eine größere Menge eines rein wäßrigen Hydrosoles mit festem Chlorammonium, filtrierten den Niederschlag ab und wuschen ihn mit Wasser quantitativ aus; dann wurde er vom Filter befreit in einem Roseschen Tiegel getrocknet und dann gewogen; schließlich wurde längere Zeit im Wasserstoffstrome erhitzt und abermals gewogen.

0,3837 g Niederschlag hinterließen 0,3838 g Pt.

Andererseits ergaben die Analysen von Kaliumplatinchlorid, das mit Hydrazinhydrat reduziert wurde, folgende Zahlen:

1. 0,2404 g K_2PtCl_6 ergaben 0,0964 g Pt.
2. 0,1780 g K_2PtCl_6 ergaben 0,0713 g Pt.

	Berechnet für K_2PtCl_6:	Gefunden: I.	II.
Pt	40,12	40,09	40,04 %

[1]) Versuche, andere Reduktionsmittel zu verwenden, ergaben folgendes Resultat:

Hydroxylaminchlorhydrat, unterphosphorige Säure, schweflige Säure, sowie Phenylhydrazinchlorhydrat, Zinnchlorür und Hydroperoxyd sind zur Gewinnung von Platinsolen nicht geeignet.

Hydrazinsulfat und Hydrazinchlorhydrat reagieren dagegen prompt, wenn man die Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Natriumcarbonat- oder Natriumhydroxydlösung neutralisiert; es ist klar, daß derartig gewonnene Hydrosole den oben beschriebenen colloïdalen Lösungen nach der Dialyse in nichts nachstehen.

Wendet man Ameisensäure zur Reduktion an, so nimmt die Flüssigkeit zunächst eine stahlblaue, dann grauschwarze, manchmal auch graubraune Färbung an; wiederholt man den Versuch bei Gegenwart von Gummilösung, und stumpft man die Säure sofort mit wenigen Tropfen sehr verdünnter Natronlauge ab, so erhält man eine lichtbraun gefärbte Flüssigkeit, welcher aber nach unseren Erfahrungen die charakteristischen Eigenschaften der Metallhydrosole vollkommen fehlen.

Aus diesen Analysen ist ersichtlich, daß Platinsalzlösungen durch Hydrazinhydrat quantitativ zu Platin reduziert werden[1]) und daß wir infolgedessen in unseren Hydrosolen colloïdales Platin anzunehmen haben.

2. Palladium.

Colloïdale Lösungen von Palladium sind bisher von A. Lottermoser[2]), G. Bredig[3]) und von C. Paal und K. Amberger[4]) erhalten worden.

Da über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Palladiumsalzlösungen zur Darstellung von Hydrosolen bisher nichts bekannt geworden ist, haben wir mit einer wäßrigen Lösung von Palladiumchlorür und mit einer stark verdünnten Lösung von Hydrazinhydrat verschiedene Versuche in z. T. kolossaler Verdünnung angestellt.

In einer geringsten Verdünnung von 1:4000 trat bei Zusatz von einigen wenigen Tropfen der verdünnten Hydrazinhydratlösung sofort eine tiefbraune, fast schwarze Färbung ein — im durchfallenden Lichte erscheint das Hydrosol [illegible]nn —; derartige Flüssigkeiten waren jedoch nicht von der geringsten Beständigkeit, denn schon bei dem Stehenlassen der Flüssigkeiten schied sich das Metall innerhalb weniger Stunden in Flocken am Boden des Gefäßes ab; wurde das Sol erwärmt, so bildeten sich bereits bei geringer Erhöhung der Temperatur schwarzgrau gefärbte Häutchen, während ein Teil des Palladiums scheinbar noch colloïdal gelöst blieb, aber nach 24 stündigem Stehen war die Flüssigkeit vollkommen entfärbt, das Palladium aber als Gel vollständig ausgeschieden.

Bei einer Palladiumchlorürlösung 1:∞ stellte sich nach Zusatz von 1—2 Tropfen des Reduktionsmittels ebenfalls sofort eine, wenn auch gemäß der enorm großen Verdünnung nur schwache Braunfärbung der Flüssigkeit unter Bildung von colloïdalem Palladium ein; aber auch dieses, so stark verdünnte Sol erwies sich selbst nach der Dialyse bei dem Erhitzen, wie auch bei längerem Stehen als unbeständig.

---

[1]) Zur quantitativen Bestimmung des Platins, wie auch des Palladiums, eignet sich Hydrazinhydrat und seine Salze recht gut, wie in der Zwischenzeit von P. Jannasch nachgewiesen worden ist.

[2]) A. a. O. [3]) A. a. O. [4]) A. a. O.

Nach diesen Mißerfolgen versetzten wir unsere Palladiumchlorürlösung wieder mit dem gleichen Volumen der Gummiarabicumlösung, und erhielten, wie es vorauszusehen war, bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat sofort äußerst beständige Palladiumsole, welche in größerer Konzentration tiefbraun bis schwarz — im durchfallenden Lichte und in dünnerer Schicht braun — gefärbt sind.

Die so gewonnenen Palladiumsole verhalten sich genau, wie die im vorhergehenden behandelten Hydrosole des Platins; auch sie lassen sich, nachdem sie durch Dialyse in Pergamentschläuchen soweit als möglich von Elektrolyten befreit sind, ziemlich stark auf dem Wasserbade einengen, ohne Zersetzung zu erleiden; sie vertragen auch längeres Kochen und sind gegen das Licht beständig, zeigen aber Elektrolyten gegenüber ziemlich große Empfindlichkeit.

Baryumsulfat und Tierkohle reißen das in colloïdaler Lösung vorhandene Metall beim Schütteln mit nieder und zerstören das Hydrosol vollständig; schließlich ist noch zu erwähnen, daß man das feste, schwarzbraun gefärbte Hydrosol relativ leicht dann erhält, wenn man das flüssige Hydrosol im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure langsam eindunsten läßt: der hierbei gewonnene Rückstand löst sich leicht und fast vollständig in lauwarmem Wasser auf [1])

---

[1]) Hydrazinchlorhydrat und Hydrazinsulfat in starker Verdünnung rufen bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Veränderung in Palladiumchlorürlösungen hervor; erwärmt man jedoch das Reaktionsgemisch, so bildet sich intermediär das flüssige Hydrosol, das sich bei weiterer geringer Erhöhung der Temperatur rasch zersetzt; neutralisiert man jedoch die Lösung nach dem Zusatze des Reduktionsmittels mittels Natriumcarbonat, so erhält man bereits bei gewöhnlicher Temperatur das unbeständige flüssige Sol. Auf Zusatz von Gummilösung hingegen wird das beständige Colloïd erhalten, wenn die Lösung nach Zusatz der Reduktionsmittel alsbald neutralisiert und dann sofort der Dialyse unterworfen wird.

Zinnchlorür ruft in der Flüssigkeit, auch bei Gegenwart von Gummilösung einen tiefbraun gefärbten Niederschlag hervor und erwies sich somit für unsere Zwecke als ungeeignet; ebenso ergebnislos verliefen die mit Hydroperoxyd angestellten Versuche.

Durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure entsteht sofort das Hydrosol, welches durch Zusatz von Gummilösung haltbar gemacht werden kann.

Daß durch Hydrazinhydrat Reduktion bis zum Metall erfolgt, wurde durch eine, wie bei dem Platin oben beschriebene Analyse nachgewiesen:

0,1232 g des Niederschlages hinterließen nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome 0,1230 g Palladium.

3. Iridium.

Über die Darstellung eines beständigen Hydrosoles des Iridiums ist bisher nur wenig bekannt; weder A. Lottermoser[1]), noch G. Bredig[2]) war es gelungen, die nach ihren speziellen Verfahren hergestellten Hydrosole dauernd zu erhalten. C. Paal und K. Amberger[3]) haben versucht, mit Hilfe des eleganten, von C. Paal entdeckten Verfahrens, bei Gegenwart von lysalbin- und protalbinsaurem Natrium durch energische Reduktion mit Hydrazinhydrat zu colloïdalem Iridium zu gelangen; daß die genannten Forscher hierbei zu keinen befriedigenden Resultaten gelangten, ist nur dem Umstande zuzuschreiben, daß sie bei Gegenwart von Alkali arbeiten mußten, dessen Anwesenheit die Bildung von Hydroxyd begünstigt.

Es ist C. Paal und K. Amberger aber doch noch möglich gewesen, ein allen Anforderungen entsprechendes, beständiges Hydrosol des Iridiums zu gewinnen dadurch, daß sie eine Lösung von Iridiumchlorid und lysalbinsaurem Natrium bei Gegenwart von Natronlauge reduzierten, und außerdem dadurch, daß sie Iridiumchlorid bei Gegenwart von protalbin-

---

Hydroxylaminchlorhydrat zeigt bei gewöhnlicher Temperatur auf Palladiumchlorürlösungen keinerlei Einwirkungen; erhitzt man dagegen das mit Gummi arabicum-Lösung versetzte Reaktionsgemisch, das man mit Natriumcarbonat neutralisiert hat, so bildet sich wiederum ein beständiges Hydrosol.

Ameisensäure bewirkt bei gehöriger Verdünnung der Palladiumchlorürlösung beim Kochen sofort die Bildung des Soles, welches bei Gegenwart von Gummilösung sehr beständig ist; daß hierbei wirklich die Reduktion bis zum Palladium geht, wurde dadurch erwiesen, daß der durch Chlorammonium aus dem wäßrigen Sol erhaltene Niederschlag in der bei dem Platin oben beschriebenen Weise behandelt wurde; hierbei zeigte es sich, daß 0,2788 g des Niederschlages 0,2783 g Palladium enthielten.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

saurem oder lysalbinsaurem Natrium auf sehr komplizierte Weise mit Wasserstoff behandelten.

Für unsere Versuche wählten wir als Ausgangsmaterial Iridiumammoniumchlorid, welches wir im Verhältnisse 1:1000 in reinstem destillierten Wasser bei gelinder Wärme zu vollständiger Lösung brachten, sodaß die Flüssigkeit im Liter 0,457 g Iridium enthielt.

Stark verdünnte Lösung (1:2000, 1:4000 .... 1:16000) zersetzten wir nun mit einigen Tropfen des verdünnten Hydrazinhydrates, und erhielten so Iridiumsole, welche eine schwarzbraune bis braune — mit zunehmender Verdünnung in lichteres Braun übergehende — Färbung zeigten; während der Dialyse erwiesen sie sich allerdings selbst bei einer Verdünnung 1:16000 als unbeständig.

Um nun aber auch dieses Metall als beständiges flüssiges Hydrosol zu erhalten, haben wir wieder folgenden Weg eingeschlagen: 25 ccm der Iridiumammoniumchloridlösung — 1:1000 — wurden zunächst mit 25 ccm der 1 prozent. Gummiarabicum-Lösung und hierauf mit 5 ccm Hydrazinhydrat — 1:2000 — zersetzt. Die Reaktion vollzieht sich glatt und ziemlich schnell bei vorsichtigem, gelindem Erwärmen — bei zu raschem Erhitzen auf höhere Temperaturen scheidet sich das Iridium trotz des schützenden Colloïdes leicht teilweise in schwarzgrau gefärbten Blättchen ab — und schließlich resultiert eine im durchfallenden Lichte braun, im auffallenden Lichte aber stahlblau-grau gefärbte klare Flüssigkeit.

In gleicher Weise wurden weitere Versuche unter fortschreitender Verdünnung angestellt, wobei wir konstatieren konnten, daß bei einer Verdünnung der Salzlösung von 1:65000 — d. h. in einer Flüssigkeit, welche in ca. 142 Litern 1 g Iridium enthielt — noch deutlich die Bildung des Hydrosoles durch Braunfärbung angezeigt wird, während darüber hinaus eine Farbenveränderung nicht mehr wahrnehmbar ist.

Das nach der oben angegebenen Vorschrift unter Zusatz von Gummilösung gewonnene Iridiumsol ist nun wieder durch eine große Beständigkeit ausgezeichnet; nach Vollendung der Dialyse besitzt es im durchfallenden Lichte eine braune und im auffallenden Lichte eine blaugraue Färbung, es geht unzersetzt durch das Filter und läßt sich durch Eindampfen bis

zu einem gewissen Grade konzentrieren. Durch Elektrolytzusatz, ebenso wie beim Schütteln mit Baryumsulfat oder mit Tierkohle wird das Sol zerstört, während es sich beim Eindunsten über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator in das feste Hydrosol überführen läßt, welches eine braunschwarz gefärbte, zum größten Teile in lauwarmem Wasser lösliche Masse darstellt.[1])

Um zu prüfen, wie weit die Reduktion gegangen sei, haben wir in gleicher Weise, wie früher, ein wäßriges Sol zerstört und den getrockneten Niederschlag im Wasserstoffstrome erhitzt:

0,0868 g enthielten 0,0860 g Iridium = 99,08 % Ir.

Die beschriebenen Hydrosole zeigen Hydroperoxyd gegenüber genau die gleichen katalytischen Eigenschaften, wie sie von C. Bredig an dem reinen Platinsol und Palladiumsol entdeckt worden sind; daß wir diese Vorgänge nicht messend verfolgt haben, ist nur dem Umstande zuzuschreiben, daß hier keine reinen einheitlichen Hydrosole vorliegen, sondern Gemische von Metallsolen mit Gummi arabicum, durch dessen Anwesenheit die große Beständigkeit der Colloïde bedingt ist.

In einer weiteren Abhandlung die Colloïde von Rhodium, Ruthenium und Osmium zu beschreiben, behalten wir uns vor.

Erlangen, am 27. Dezember 1904.

---

[1]) Auch hier haben wir das Verhalten anderer Reduktionsmittel studiert, und gefunden, daß Schweflige Säure, Phenylhydrazinchlorhydrat, Hydroperoxyd, Hydroxylaminchlorhydrat, unterphosphorige Säure und Zinnchlorür reaktionsunfähig gegen die von uns verwandte Lösung waren; Hydrazinchlorhydrat und Hydrazinsulfat wirken nach der Neutralisation ebenso glatt wie Ameisensäure in konzentrierteren Lösungen des Iridiumsalzes bei Gegenwart von Natriumacetat.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Über die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen und Malonsäure;

von

M. Busch und **Wilh. Wolbring.**

Nach der schönen Untersuchung von Pechmanns[1]) vereinigt sich Phenyldiazoniumsalz mit Malonsäure zum Formazylwasserstoff. Als der Eine von uns sich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit R. Frey[2]) dieser Formazylverbindungen zum Aufbau der α-Semicarbazide bediente und aus a. a. O. näher bezeichneten Gründen Formazylwasserstoffe aus orthosubstituierten Anilinen darzustellen beabsichtigte, machten sich gleich beim ersten Versuch mit o-Toluidin Schwierigkeiten geltend; weiterhin bekamen wir bei der Einwirkung von o-Nitrophenyldiazoniumsalz auf Malonsäure nur eine ganz geringe Menge Formazylkörper; während als Hauptprodukt eine Säure entstand, die, nach einigen vorläufigen Versuchen zu schließen, das o-Nitrophenylhydrazon der Glyoxylsäure,

$$\overset{1}{NO_2}.C_6H_4.\overset{2}{NH}.N:CH.COOH,$$

darstellte.

Die nachfolgende Untersuchung bestätigt die Richtigkeit der früheren Annahme und zeigt zugleich, daß sowohl beim o-Brom- als auch beim o-Jodphenyldiazoniumchlorid der Prozeß sich ganz analog vollzieht, indem auch hier in größerer oder geringerer Menge die entsprechenden Glyoxylsäurehydrazone gebildet werden. Eine plausible Erklärung für das von Diazobenzol abweichende Verhalten der genannten Diazoniumsalze vermögen wir vorerst nicht zu geben; man wird

---

[1]) Ber. **25**, 3175 (1892).
[2]) Das. **36**, 1362 (1903).

zwar auf den ersten Blick geneigt sein, die Stellung des Substituenten im Benzolkern mit dem anormalen Verlauf der Reaktion in Beziehung zu bringen, umsomehr, als z. B. para-Nitrophenyldiazoniumsalz unter den gleichen Versuchsbedingungen sich ganz normal verhält, d. h. nur Formazylverbindung liefert. Daß es sich hier aber nicht um eine „sterische Hinderung" handeln kann, der zufolge dem zweiten Diazoniumrest der Eintritt in das Molekül verwehrt wäre, geht daraus hervor, daß para-Nitrophenyldiazoniumchlorid sich ähnlich der ortho-Verbindung verhält, sobald man in alkoholischer Lösung arbeitet. Sodann erscheint auch eine auf den räumlichen Verhältnissen fußende Erklärung hier insofern gezwungen, als die Formazylbildung, d. h. der Eingriff des zweiten Diazoniumrestes an einer Stelle in dem Molekül statt hat, von der man — nach anderweitigen Untersuchungen[1]) zu schließen — kaum annehmen kann, daß sie noch in der Wirkungssphäre des betr. Orthosubstituenten liegt. So müßte man schließlich die chemische Natur der Substituenten, d. h. „chemische Hinderung"[2]) für den anormalen Reaktionsverlauf verantwortlich machen, obwohl eine wirkliche „Erklärung" für die obwaltenden Verhältnisse keineswegs gegeben wäre, auch wenn alle Substituenten vom gleichen chemischen — hier negativen — Charakter denselben Einfluß ausüben würden. Aber auch dem ist nicht so.

Nicht wenig überrascht waren wir nämlich, aus o-Chlorphenyldiazoniumsalz und Malonsäure neben dem betr. Formazylwasserstoff eine Verbindung zu erhalten, die ihrem chemischen Verhalten wie dem Ergebnis der Analyse zufolge kein Glyoxylsäurehydrazon sein konnte. Den gleichen chemischen Charakter zeigten dann noch die Produkte, die bei Anwendung der Diazoniumverbindungen von α- und β-Naphtylamin resultierten. Unsere Bemühungen, den Verlauf dieser neuen Reaktion aufzuklären, erbrachten uns dann den Nachweis, daß in den fraglichen Verbindungen Vertreter der vor einigen Jahren von E. Bamberger[3]) entdeckten und in-

[1]) Es sei an die bekannten V. Meyerschen Arbeiten erinnert.
[2]) Vergl. H. Rupe, Ber. 36, 1092 (1903).
[3]) Ber. 35, 54 (1902).

zwischen von ihm und seinen Schülern[1]) bereits eingehend studierten Arylazoaldoxime vorliegen. Mit dieser Erkenntnis entrollte sich uns zugleich ein Bild von dem Bildungsprozeß unserer Verbindungen: In der ersten Phase entsteht wie beim o-Nitro-, o-Brom- und o-Jodphenyldiazoniumsalz durch Vereinigung gleicher Moleküle Diazonium und Malonsäure Glyoxylsäurehydrazon; letzteres wird sodann durch salpetrige Säure unter gleichzeitiger Umlagerung zur Arylazoessigsäure und Abspaltung von Kohlensäure in Arylazoformaldoxim übergeführt, Vorgänge, die sich durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:

I. $R.N_2.Ac + CH_2(COOH)_2 = R.NH.N:CH.COOH + CO_2 + HAc.$

II. $R.NH.N:CH.COOH + HNO_2 = R.N{=}N.CH:N.OH + CO_2 + H_2O.$

Dieser Interpretation gegenüber könnte man zwar noch an eine intermediäre Bildung von Formazylwasserstoff und darauf folgende hydrolytische Spaltung desselben in folgendem Sinne denken:

$$\begin{matrix} R.N{=}N.CH:N- & NHR \\ OH & H \end{matrix} = R.N{=}N.CH:N.OH + R.NH_2.$$

Für die zuerst dargelegte Auffassung spricht jedoch einerseits, daß — wie nach Bambergers Untersuchungen wohl zu erwarten stand — Glyoxylsäurehydrazon mit salpetriger Säure ganz glatt Phenylazoformaldoxim bildet (nach Gleichung II) und andererseits, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Diazoniumsalz und salpetriger Säure auf Malonsäure tatsächlich in relativ guter Ausbeute die Arylazoaldoxime erhalten werden:

$$CH_2(COOH)_2 + R.N_2.Ac + HNO_2 = R.N{=}N.CH:N.OH + 2CO_2 + H_2O + HAc.$$

Es bleibt jetzt nur die Frage, woher in unserem oben erörterten Falle die zur Bildung des Oxims dienende salpetrige Säure rührt, nachdem bei den Versuchen nicht mehr als die zur Diazotierung des Amins erforderliche Menge Nitrit in Anwendung gebracht wurde. Man könnte zunächst in Erwägung ziehen, daß das oximierende Agens dem hydrolytischen Zerfall eines Teils des Diazoniumacetats entstamme:

---

[1]) Ber. 35, 67, 82, 756 u. 1084.

$$R.N_2.C_2H_3O_2 + 2H_2O = C_6H_5.NH_2(C_2H_4O_2) + HNO_2,$$

wie Hantzsch[1]) bei Diazoestern konstatiert hat, während andererseits infolge einer unvollständigen Diazotierung des Amins freie salpetrige Säure in der Flüssigkeit zurückbleiben kann. Für letztere Annahme spricht die Tatsache, daß die hier in Betracht kommenden Diazoniumverbindungen Aminen entstammen, die sich tatsächlich infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze schwieriger diazotieren lassen; auch lehrte der Versuch, daß bei durchgreifender Diazotierung und vollkommener Abwesenheit von überschüssiger salpetriger Säure die Oximbildung ganz zurücktritt, allerdings — geringe Mengen Oxim waren auch in solchem Falle noch nachweisbar. Im wesentlichen ist aber die Oximbildung zweifellos auf die schwierigere Diazotierbarkeit des betr. Amins, d. h. auf den Gehalt der Diazolösung an salpetriger Säure zurückzuführen.

Mit der oben dargelegten Bildung der Arylazoaldoxime aus Malonsäure, Diazoniumsalz und salpetriger Säure, die natürlich nicht an Diazoniumverbindungen gebunden ist, die Orthosubstituenten tragen, ist zugleich die einfachste Synthese dieser interessanten Azokörper gegeben, und die Beziehungen der Arylazoaldoxime zu den Formazylverbindungen kommen auch in der Darstellung deutlich zum Ausdruck.

Was schließlich den Unterschied im Verhalten der Diazoniumverbindung vom o-Chloranilin gegenüber denen vom o-Brom- und o-Jodanilin anbetrifft, so liegt es nahe, hier mit V. Meyer auf die Verschiedenheit des Atomvolumens der Substituenten zurückzugreifen; wie aus dem ähnlichen Verhalten des o- und p-Nitranilins zu schließen, handelt es sich hier aber tatsächlich nicht um eine spezifische Reaktion von Orthoderivaten, es müssen hier vielmehr noch andere Momente in Betracht gezogen werden. Weitere Untersuchungen werden hoffentlich einen besseren Einblick in diese merkwürdigen Verhältnisse erbringen.

---

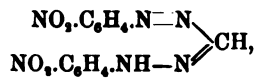
[1]) Ber. 36, 4363 (1903).

Experimentelles.

o-Nitrophenyldiazoniumsalz und Malonsäure.

Beim Eintragen des Diazoniumacetats in die Lösung der molekularen Menge Malonsäure — es wurde hier wie bei den nachfolgenden Versuchen nach der Vorschrift von Pechmanns gearbeitet — beginnt nach kurzer Zeit ein roter flockiger Niederschlag sich abzuscheiden. Nachdem die Flüssigkeit zur Beendigung der Reaktion über Nacht an kühlem Ort gestanden, wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und alsdann mit verdünntem Ammoniak (1:10) unter Erwärmen auf ca. 50° wiederholt extrahiert, wobei der größte Teil in Lösung geht. Der dunkle Rückstand fiel aus alkoholischer Lösung als rotes Pulver nieder, das nunmehr aus Benzol-Gasolin in dunkelroten Nädelchen vom Schmelzp. 186° bis 187° kristallisierte; ihre Menge betrug noch nicht 5 % vom angewandten Nitranilin. Dem Verhalten nach liegt in diesem Nebenprodukt der

o-Dinitroformazylwasserstoff,



vor, worauf auch der Stickstoffgehalt hindeutet.

0,0661 g Substanz gaben 15,9 ccm N bei 20° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_6$:	Gefunden:
N	26,75	26,89 %.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist in dem ammoniakalischen Auszug enthalten, aus welchem beim Erkalten das

Ammoniumsalz des Glyoxylsäure-o-nitrophenylhydrazons

in bräunlich orangegelben, schön ausgebildeten nadelförmigen Kristallen anschießt; die anfangs lebhaft glänzenden, klaren Kristalle verwittern an der Luft bald, sie schmelzen unter Zersetzung bei 197°—198°. Aus der Mutterlauge können die letzten Anteile durch Aussalzen mit Salmiak gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der theoretisch möglichen. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol. Der Analyse zufolge besitzt es nicht die normale

Zusammensetzung, sondern die eines sauren Salzes ($NO_2.C_6H_4.NH—N{=}CH.COOH)_2NH_3$.

0,2113 g Substanz gaben 42,6 ccm N bei 20° und 743 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_8N_7$:	Gefunden:
N	22,53	22,54 %.

Der Gehalt an Ammoniak (durch Destillation und Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure bestimmt) stimmt mit der vorstehenden Analyse überein.

I. 0,3628 g Substanz enthielten 0,01445 g NH_3.
II. 0,271 g Substanz enthielten 0,01105 g NH_3.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
NH_3	3,91	3,99	4,07 %.

Dagegen zeigt das Silbersalz, das als weißer, voluminöser Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammonsalzes ausfällt, normale Zusammensetzung. In verdünntem Ammoniak gelöst, wird es auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in graugelben Nädelchen gefällt.

0,1311 g Substanz gaben 0,0446 g Ag.

	Berechnet für $C_9H_6O_4N_3Ag$:	Gefunden:
Ag	34,17	34,02 %.

Die übrigen Salze des Glyoxylsäure-o-nitrophenylhydrazons sind mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt, zeigen gutes Kristallisationsvermögen und zersetzen sich beim Erhitzen meist unter Verpuffen.

Das Natriumsalz fällt auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung des Ammoniumsalzes in Nädelchen aus, die in Wasser leicht löslich sind. Ferner wurden noch dargestellt das Barium, Calcium-, Magnesium- und Bleisalz, die sämtlich in Nadeln ausfielen, sich in heißem Wasser mehr oder weniger leicht lösen; das Kupfersalz, in Wasser sehr wenig löslich, kam flockig zur Abscheidung.

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt die Säure sehr voluminös aus; sie kristallisiert aus Alkohol in bräunlich gelben Nädelchen, die sich in Benzol und Äther kaum lösen, vollkommen rein bei 204°—205° schmelzen und im Übrigen die früher[1]) angegebenen Eigen-

[1]) Ber. 36, 1378.

schaften besitzen. Gegen salpetrige Säure verhält sich das Hydrazon indifferent, ebenso der unten beschriebene Methylester. Leitet man in die methylalkoholische Lösung des o-Nitrophenylhydrazons der Glyoxylsäure trockene gasförmige Salzsäure ein, so kristallisiert der

Methylester, $NO_2.C_6H_4.NH.N:CH.COOCH_3$,

in kanariengelben, seidenglänzenden Nadeln aus, die einmal aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 140° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Äther, in Alkohol kalt sehr wenig, bei Siedetemperatur ziemlich leicht löslich.

0,1966 Substanz gaben 32,9 ccm N bei 19° und 751 mm.

	Berechnet für $C_9H_9O_4N_3$:	Gefunden:
N	18,83	19,00 %.

Der analog aus Äthylalkohol gewonnene

Äthylester, $NO_2.C_6H_4.NH.N:CH.COOC_2H_5$,

fällt in gelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 106° gefunden wurde; er zeigt ähnliche Löslichkeit wie der Methylester.

0,2093 g Substanz gaben 32,6 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N_3$:	Gefunden:
N	17,72	17,73 %.

Unsere Bemühungen, das nach verschiedener Richtung hin interessante o-Aminophenylhydrazon der Glyoxylsäure kennen zu lernen, blieben ohne Erfolg; die Nitroverbindung wurde entweder nicht angegriffen, oder der Prozeß ging weiter unter Spaltung der Molekel. Bei den zahlreichen Versuchen, die sowohl mit der Säure wie mit deren Methylester angestellt wurden, ließ sich als einziges Reduktionsprodukt immer nur o-Phenylendiamin isolieren.

p-Nitrophenyldiazoniumsalz und Malonsäure.

Beim Eingießen der Lösung des Diazoniumsalzes in die der Malonsäure beginnen alsbald rote Flocken sich abzuscheiden. Über Nacht hatte sich das Reaktionsprodukt als rote schaumige Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit abgesetzt. Durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge ging ein geringer Teil des Niederschlags mit roter Farbe in Lösung; beim Ansäuern fielen dunkelrote Flocken aus, die mit Äther

aufgenommen wurden. Der eingeengte ätherische Extrakt schied zunächst ein schmieriges Produkt aus, beim völligen Eindunsten blieb eine geringe Menge eines dicken Öles zurück, in welchem seinem Verhalten nach — die ätherische Lösung lieferte mit alkoholischem Ammoniak sofort eine Fällung — Glyoxylsäurehydrazon enthalten zu sein schien. — Aus dem in Alkali unlöslichen Hauptprodukt der Reaktion läßt sich der Di-p-nitroformazylwasserstoff isolieren. Zur Reinigung löst man das Produkt in Eisessig, fällt es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und kristallisiert nun aus Benzol um, wobei man den Körper als mikrokristallinisches braunes Pulver gewinnt.

Ein zweiter Versuch wurde derartig modifiziert, daß das p-Nitranilin in 60prozent. Alkohol diazotiert wurde. Diesmal enthielt das Reaktionsprodukt einen ganz bedeutend höheren Anteil an Alkalilöslichem. Der alkalische Auszug lieferte beim Ansäuern einen rotbraunen Niederschlag, der in verdünntem Ammoniak aufgenommen wurde; aus dieser Lösung ließ sich durch Salmiak das

Ammoniumsalz des Glyoxylsäure-p-nitrophenylhydrazons

als gelbrote Kristallmasse aussalzen. Das Salz begann über 190° zusammenzubacken und war erst etwas über 250° unter Zersetzung vollständig zu einer dunklen Masse zusammengeschmolzen; es ist analog der Orthonitroverbindung zusammengesetzt.

0,1534 g Substanz gaben 32 ccm N bei 26° und 743 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_8N_7$:	Gefunden:
N	22,52	22,62 %.

Bei der Einwirkung von

m-Nitrophenyldiazoniumsalz auf Malonsäure

war ein alkalilöslicher Körper in nennenswerter Menge neben der entstandenen Formazylverbindung nicht zu isolieren.

o-Bromphenyldiazoniumacetat und Malonsäure.

Das Einwirkungsprodukt der Diazoniumverbindung auf Malonsäure scheidet sich langsam in roten Flocken aus. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht in Eis gestanden, wurde

der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak extrahiert, wobei der größere Teil in Lösung ging; aus der ammoniakalischen Flüssigkeit fällt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das

Glyoxylsäure-o-bromphenylhydrazon,
$Br.C_6H_4.NH.N:CH.COOH$,

aus. Durch Behandeln mit etwas warmem Benzol, in dem die Säure sehr schwer löslich, werden Verunreinigungen entfernt; der Rückstand kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 156° schmelzen. Ausbeute 30—40 % vom angewandten o-Bromanilin.

0,0925 g Substanz gaben 9,7 ccm N bei 21° und 738 mm.

	Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$:	Gefunden:
N	11,51	11,58 %.

p-Bromphenyldiazoniumacetat und Malonsäure vereinigen sich zum p-Dibromformazylwasserstoff, der als schön rote, kristallinische Masse zur Abscheidung kommt und aus der Lösung in Eisessig durch Zusatz von Wasser in dunkelroten Kristallaggregaten abgesetzt wird; Schmelzp. 114° bis 115°. Die Reaktionsmasse gab an wäßriges Ätzalkali nur Spuren ab, jedenfalls ließ sich eine Säure nicht isolieren.

Zur Darstellung des zum nächsten Versuch nötigen o-Jodanilins wählten wir das jetzt so leicht zugängliche o-Nitranilin zum Ausgangspunkt, das sich leicht und glatt in o-Jodnitrobenzol überführen läßt.

o-Jodnitrobenzol. 40 g o-Nitranilin werden in 70 g konzentrierter Salzsäure fein suspendiert und mit konz. Nitritlösung diazotiert. Alsdann läßt man in die dunkle Flüssigkeit 50 g Jodkalium in wäßriger Lösung einfließen, wobei das Jodnitrobenzol bald als gelbe, später durch Jod dunkel gefärbte Masse zur Abscheidung kommt. Nachdem das Produkt durch Waschen mit wenig Jodkaliumlösung von anhaftendem Jod befreit, kristallisiert man es aus Alkohol um. Die Ausbeute an dem in gelben Nadeln anfallenden Jodnitrobenzol betrug 60 g. Zur Überführung in

o-Jodanilin wird die Nitroverbindung mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. 60 g Jodnitrobenzol werden in 300 g

Eisessig gelöst und Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugefügt, bis die Flüssigkeit farblos geworden; nachdem man alsdann eine zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkacetats gerade genügende Menge Wasser zugesetzt, saugt man schnell vom unveränderten Zinkstaub ab und kann nun aus dem Filtrat das Jodanilin direkt durch Wasser abscheiden. Man erhält so die Base gleich in schönen, weißen Nadeln, die bei 56,5° schmelzen.

o-Jodphenyldiazoniumacetat und Malonsäure.

5 g Jodanilin, gelöst in $5^1/_2$ g konz. Salzsäure (1,19) und 5 ccm Wasser, wurden diazotiert (1,6 g $NaNO_2$), die wäßrige Lösung von 5 g Natriumacetat hinzugefügt und diese Flüssigkeit filtriert in eine Lösung von 2,5 g Malonsäure mit 5 g Natriumacetat in 40 ccm Wasser. Das über Nacht ausgeschiedene Produkt gab an verdünnte Natronlauge in relativ geringer Menge einen Körper ab, der beim Ansäuern als gelbes feines Pulver ausfiel. Dasselbe erwies sich als sehr schwer löslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, und kristallisierte daraus in glänzenden, ockergelben Blättchen, die bei 160° unter lebhaftem Aufschäumen schmolzen. Ausbeute $^1/_2$ g. Da die Lösung des Körpers in Benzol auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak sofort ein Ammoniumsalz fallen ließ, so war zu schließen, daß wiederum ein Glyoxylsäurederivat, das

o-Jodphenylhydrazon der Glyoxylsäure,

$$J.\overset{1}{C_6H_4}.\overset{2}{NH}.N:CH.COOH,$$

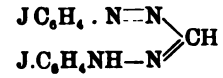
entstanden war; tatsächlich lieferte die Analyse auch entsprechende Werte.

0,1512 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 21° und 741 mm.

	Berechnet für $C_9H_7O_2N_2J$:	Gefunden:
N	9,65	9,83 %.

Das in wäßrigem Alkali unlösliche Hauptprodukt kristallisiert aus Eisessig, in dem es sich bei Siedetemperatur in größerer Menge löst, in glänzenden, dunkel braunroten Nädelchen mit metallischem Reflex. Schmelzp. 168°—169° unter Zersetzung. In Alkohol, Benzol und Äther schwer löslich. In dem Körper liegt, wie vorauszusehen war, der

o-Dijodformazylwasserstoff,



vor.

0,162 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 16° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4J_2$:	Gefunden:
N	11,76	11,64 %.

o-Chlorphenyldiazoniumacetat und Malonsäure.

Nach dem Zusammengießen der in bekannter Weise bereiteten eisgekühlten Lösungen der Komponenten fällt im Verlauf der ersten 3—4 Stunden eine halbfeste Masse aus, die auf dem Filter in kurzer Frist vollkommen verharzt; aus dem Filtrat schied sich dagegen bei längerem Stehen in der Kälte ein reineres Produkt ab, das sich zum großen Teil mit verdünnter Natronlauge aufnehmen ließ und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure flockig gelb gefällt wurde. Der Körper läßt sich am besten aus Benzol umkristallisieren, wodurch man ihn in bräunlich orangefarbenen glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 150° erhält. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ebenso in Benzol beim Erwärmen, schwer löslich in Gasolin. Seiner Zusammensetzung und seinem chemischen Verhalten nach liegt in dem neuen Körper

o-Chlorphenylazoformaldoxim, $\overset{1}{Cl}C_6H_4.\overset{2}{N}=N.CH:N.OH$,

vor. Die Elementaranalyse täuschte uns anfangs über die wahre Zusammensetzung des Körpers, da sie stets — durch Entweichen von Stickoxyden — einen zu geringen Stickstoff- und zu hohen Kohlenstoffgehalt anzeigte. Dagegen lieferte eine Kohlenwasserstoffbestimmung nach dem von Dennstedt ausgearbeiteten Verfahren gut stimmende Zahlen. Bei der Stickstoffbestimmung führte schließlich sehr langsames Verbrennen und das Vorlegen einer entsprechend langen reduzierten Kupferspirale zum Ziel.

0,1446 g Substanz gaben 0,2426 g CO_2 und 0,042 g H_2O.
0,1953 g Substanz gaben 41,3 ccm N bei 24° und 732 mm.

	Berechnet für $C_7H_6ON_2Cl$:	Gefunden:
C	45,77	45,75 %
H	3,26	3,22 „
N	22,89	22,87 „.

In weit besserer Ausbeute erhält man das Chlorphenylazoformaldoxim, wenn bei der Einwirkung des Diazoniumsalzes auf Malonsäure eine entsprechende Menge salpetriger Säure zur Verfügung steht, zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der eingangs gegebenen Interpretation der Bildung der Arylazoformaldoxime.

Zur Darstellung des o-Chlorphenylazoformaldoxims ließen wir demgemäß die Diazoniumverbindung aus 10 g o-Chloranilin nach Zusatz von 6,5 g Natriumacetat und 14 g Essigsäure in eine gekühlte Lösung von 8,2 g Malonsäure, neutralisiert mit 11 g Pottasche, 6 g Natriumnitrit einfließen. Die Ausscheidung des Oxims, das in der oben angegebenen Weise gereinigt wird, ist nach 15—20 Stunden beendet. Ausbeute 6 g.

Wendet man dagegen bei der Diazotierung des o-Chloranilins eine ungenügende Menge Nitrit an, so fällt natürlich beim Zusatz des Acetats eine größere oder geringere Menge gechlorten Diazoaminobenzols aus; aber auch in diesem Falle, wo die Gegenwart freier salpetriger Säure zunächst nicht nachzuweisen war, konnte beim Vereinigen des Filtrats mit der Malonsäurelösung eine, wenn auch relativ geringe Menge Chlorphenylazoformaldoxim isoliert werden. Wie oben bemerkt, ist es wahrscheinlich, daß die Bildung der Oxime mit der schwereren Diazotierbarkeit orthosubstituierter Aniline zusammenhängt, derzufolge ein gewisser Anteil der salpetrigen Säure in der Lösung verbleiben kann; der vorliegende Versuch deutet aber darauf hin, daß dies nicht der einzige Grund für das anormale Verhalten der Orthoverbindungen sein dürfte.

Reduktion. Fügt man zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung des o-Chlorphenylazoformaldoxims in Alkohol vorsichtig Zinkstaub bis zur Entfärbung, so fällt auf Zusatz von Wasser

o-Chlorphenylhydrazoformaldoxim,
$ClC_6H_4.NH.NH.CH:NOH$,

in glänzenden, weißen Blättchen aus. Besser ist die Ausbeute, wenn man nach Bamberger[1]) alkoholisches Schwefel-

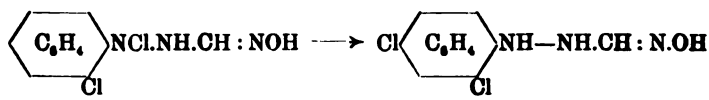
[1]) Ber. 35, 58.

ammon als Reduktionsmittel anwendet. Die Hydrazoverbindung färbt sich beim Erhitzen über 133° rötlich und schmilzt bei 137° unter Aufschäumen. Die alkoholische Lösung wird durch Oxydation bald gelbrot; versetzt man sie mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung, so kristallisiert die Azoverbindung wieder aus.

0,1688 g Substanz gaben 0,2846 g CO_2 und 0,0723 g H_2O.
Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd ausgeführt.

	Berechnet für $C_7H_6ON_2Cl$:	Gefunden:
C	45,28	45,98 %
H	4,31	4,74 „.

Von konzentrierter Salzsäure wird o-Chlorphenylazoformaldoxim beim Digerieren in gelinder Wärme langsam aufgenommen, die rote Lösung wird sichtlich heller und gesteht alsbald zu einem Brei fast farbloser Nadeln; dieselben lassen sich aus Alkohol-Äther umkristallisieren, färben sich an der Luft rötlich und schmelzen nach voraufgehender Rötung bei 143°. Nach den Bambergerschen Untersuchungen[1]) dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Reaktion durch Addition von Salzsäure und nachfolgende Umlagerung



o-p-Dichlorphenylhydrazoformaldoxim bezw. dessen Chlorhydrat entstanden ist. Fügt man zur alkoholischen Lösung des letzteren einige Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht das entsprechende Azoderivat, das durch Wasser in braungelben Nadeln gefällt wird. —

Gleich der Diazoniumverbindung des o-Chloranilins verhalten sich diejenigen von α- und β-Naphtylamin; auch bei diesen Basen werden die Ausbeuten an Oxim erheblich gesteigert, wenn man eine entsprechende Menge salpetrige Säure unter den oben angegebenen Bedingungen in die Reaktion einführt.

α-Naphtylazoformaldoxim, $C_{10}H_7.N{=}N.CH{:}N.OH$, aus α-Naphtalindiazoniumsalz und Malonsäure. Das Oxim wird der Reaktionsmasse durch verdünnte Natronlauge ent-

[1]) Ber. 35, 59 u. 1088.

zogen, durch Ansäuern mit Schwefelsäure gefällt und durch nochmaliges Lösen und Fällen gereinigt. Aus der alkalischen Flüssigkeit wird durch konzentrierte Natronlauge das Natriumsalz in Nädelchen abgeschieden. Das Oxim kristallisiert aus heißer konz. Benzollösung in gelben, mikrokristallinen Nädelchen, die zu runden Aggregaten vereinigt sind; aus verdünnteren Lösungen kann man gut ausgebildete, glänzende, dunkel rotbraune Nadeln gewinnen, die über 140° zu erweichen beginnen und bei 151°—152° unter Aufschäumen schmelzen. Von Alkohol und Benzol wird die Substanz in der Wärme sehr leicht aufgenommen, desgleichen von Äther.

0,2209 g Subtanz gaben 0,5416 g CO_2 und 0,0894 g H_2O.
0,1781 g Substanz gaben 33,6 ccm N bei 20° und 737 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_9ON_3$:	Gefunden:
C	66,33	66,84 %
H	4,52	4,49 „
N	21,10	20,91 „.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Aceton.

I. 0,150 g Substanz in 10,12 g Aceton: 0,125° Erhöhung.
II. 0,2126 g Substanz in 9,6 g Aceton: 0,190° Erhöhung.

Berechnet:	Gefunden:	
M = 199	I. 198	II. 194.

Arbeitet man bei vorliegendem Versuch in Wasser mit der zur Diazotierung gerade erforderlichen Menge Nitrit, so erhält man eine Ausbeute an reinem Oxim von 15—20 % der angewandten Menge Naphtylamin[1]); bei überschüssigem Nitrit steigt die Ausbeute auf über 50 %.

β-Naphtylazoformaldoxim, $C_{10}H_7.N{=}N.CH{:}N.OH$.

Das Oxim fällt gleich in Nadeln aus; es löst sich wie das eben beschriebene Analogon in verdünnter Ammoniakflüssigkeit, wie in verdünnter Ätzlauge. Aus Alkohol umkristallisiert, stellt die Verbindung kleine goldgelbe, bei langsamem Auskristallisieren lange, rotbraune Nadeln dar, die bei 155° bis 156° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas

[1]) Löst man das α-Naphtylamin dagegen in Essigsäure, so kann man ohne Schwierigkeit eine vollkommene Diazotierung der Base erreichen; ist freie salpetrige Säure ausgeschlossen, so wird Oxim nur in sehr geringer Menge gebildet.

schwerer in Benzol. Das Oxim entsteht in nahezu gleicher Menge wie bei der α-Verbindung.

0,103 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 20° und 743 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_9ON_3$:	Gefunden:
N	21,10	20,84 %.

Bei Versuchen mit den Diazoniumsalzen aus Orthotoluidin, o-Anisidin und as. m-Xylidin wurden mehr oder weniger harzige Produkte erhalten, denen sich mittels Natronlauge nur geringe Mengen saurer Substanzen entziehen ließen, dagegen bekamen wir in allen Fällen bei Anwesenheit überschüssigen Nitrits in meist befriedigender Ausbeute die entsprechenden Oxime. Die Darstellung wurde stets derart geleitet, daß äquimolekulare Mengen Diazoniumsalz, Malonsäure und Natriumnitrit in geringem Überschuß wie beim Chlorphenylazoformaldoxim zusammengebracht, und die Oxime, wenn stark verunreinigt, dem Rohprodukt durch verdünnte Natronlauge entzogen wurden.

Phenylazoformaldoxim, $C_6H_5N:N.CH:N.OH$.

10 g Anilin werden diazotiert, die wäßrige Lösung von 8 g Natriumacetat und 12 g Essigsäure (entsprechend der Menge des anzuwendenden Nitrits) hinzugegossen und die Flüssigkeit alsdann bei guter Kühlung in eine Lösung von 11,2 g Malonsäure mit 15 g Pottasche und 7,5 g Natriumnitrit eingetropft. Nach längerem Stehen an nicht zu warmem Ort fällt das Oxim gleich in dunkelgelben Nädelchen aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroïn den Schmelzp. 94° bis 95° zeigten, und auch im Übrigen die von Bamberger und Frei[1]) für das Phenylazoformaldoxim angegebenen Eigenschaften besaßen.

Wie ein Kontrollversuch lehrte, wird bei der Darstellung von Formazylwasserstoff nach v. Pechmann (a. a. O.) Phenylazoformaldoxim nicht in nachweisbarer Menge gebildet.

Phenylazoformaldoxim entsteht ferner in glatt verlaufender Reaktion aus Glyoxylsäurephenylhydrazon und salpetriger Säure.[2])

[1]) Ber. 35, 1087.

[2]) Das Verhalten der salpetrigen Säure gegen verschiedene Hydrazone der Glyoxylsäure habe ich mit Herrn E. Meussdörfer (Dissertation, Erlangen 1904) studiert, und werde in Kürze über die z. T. sehr merkwürdigen Ergebnisse dieser Untersuchung berichten.

o-Tolylazoformaldoxim wurde als rotgelbes Öl erhalten, auf dessen weitere Untersuchung wir verzichteten, da es nur schwer zum Kristallisieren zu bringen war. Es sei hier nur noch erwähnt, daß bei der Einwirkung von o-Tolyldiazoniumacetat auf Malonsäure, auch ohne überschüssiges Nitrit, ein alkalilösliches gelbes Öl in geringer Menge resultiert, das zweifellos mit dem erstgenannten identisch ist.

o-Anisylazoformaldoxim, $CH_3O.C_6H_4.N{=}N.CH{:}N.OH$,

aus o-Anisyldiazoniumsalz, Malonsäure und salpetriger Säure. Das Oxim scheidet sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern als gelbrote Masse ab, die aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 140°—141° kristallisiert. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol in der Wärme, schwer in Ligroïn.

0,1428 g Substanz gaben 30,8 ccm N bei 23° und 738 mm.

	Berechnet für $C_9H_9O_2N_3$:	Gefunden:
N	23,46	23,44 %.

Xylylazoformaldoxim, $C_9H_9.N{=}N{-}CH{:}NOH$,

aus asym. m-Xylyldiazoniumsalz, Malonsäure und salpetriger Säure. Die Verbindung fällt beim Ansäuern des alkalischen Auszuges des Reaktionsproduktes gleich kristallin aus; in feinen, rotgelben Nädelchen kristallisiert sie aus Benzol-Gasolin. Das Oxim schmilzt bei 125° und wird von Benzol, Alkohol und Äther leicht aufgenommen.

0,2046 g Substanz gaben 44,2 ccm N bei 21° und 728 mm.

	Berechnet für $C_9H_{11}ON_3$:	Gefunden:
N	23,72	23,53 %.

Über die Bildung von Lävulinsäure und von Alkohol aus Zucker;

von

Emil Erlenmeyer jun.

Schon vor geraumer Zeit habe ich mir eine Vorstellung gebildet über die Reaktionen, durch die aus dem Traubenzucker und Fruchtzucker beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure entsteht, und auf welche Weise sich der Alkohol bei der Gärung bildet. Bei dem großen Interesse, das diese Fragen beanspruchen, mag es daher gestattet sein, diese Vorstellungen hier kurz mitzuteilen.

Der Umstand, daß sowohl die Lävulose, eine Ketose, als die Dextrose, eine Aldose, in gleicher Weise Lävulinsäure geben, legt den Gedanken nahe, daß bei der Lävulinsäurebildung zuerst eine Verwandlung der Ketose in die Aldose oder umgekehrt stattfindet und dann erst die weiteren Umwandlungsreaktionen beginnen. Daß derartige Verwandlungen von Hexosen in einander tatsächlich möglich sind, haben Lobry de Bruyn und van Eckenstein[1]) gezeigt, jedoch finden dieselben durch alkalische Reagentien statt.

Außerdem besteht aber die Möglichkeit, daß sich sowohl aus der Aldose, wie aus der Ketose in erster Reaktionsphase ein von beiden Körpern verschiedenes identisches Umwandlungsprodukt bildet, welches dann weiter in Lävulinsäure verwandelt wird.

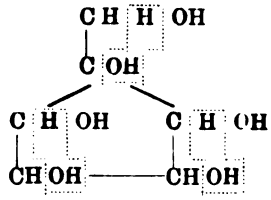
Diese letztere Möglichkeit halte ich für wahrscheinlicher, denn es ergibt sich auf diese Weise ein Reaktionsverlauf, der ganz ungezungen zur Bildung der Lävulinsäure und Ameisensäure, welch letztere als Nebenprodukt beobachtet worden ist, führt.

Aus $CH_2OH—C\dot{H}OH—CHOH—CHOH—CHOH—C\dot{H}\dot{O}$

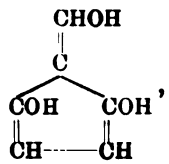
und aus $CH_2OH—C\dot{O}—CHOH—CHOH—CHOH—C\dot{H}\dot{O}H$

[1]) Ber. 28, 3078 (1895).

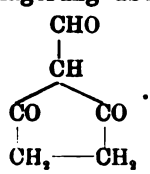
kann durch innere Aldolkondensation der mit Sternen versehenen Sauerstoff- resp. Wasserstoffatome das identische Produkt:



gebildet werden. Dieses Produkt verliert dann in der durch punktierte Linien angegebenen Weise 3 Mol. Wasser unter Bildung von Trihydroxyfulven:



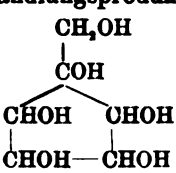
welches dann durch Umlagerung übergeht in:



Hieraus entsteht dann durch Aufspaltung Formyllävulinsäure: $CHO—CH_2—CO—CH_2—CH_2—COOH$,
ein Prozeß, der der Bildung der n-Pimelinsäure aus Tetrahydrosalicylsäure an die Seite zu stellen ist.

Die Formyllävulinsäure aber wird sich endlich spalten in Lävulinsäure und Ameisensäure.

Der als erstes Umwandlungsprodukt angenommene Körper:



kann entsprechend seiner Bildung aus Lävulose und Dextrose umgekehrt wieder in diese zurückverwandelt werden, und ist daher auch im stande, die Umwandlung von beiden Hexosen in einander zu vermitteln.

Was nun die alkoholische Gärung der Zucker anlangt, so erscheint es mir auf Grund der Untersuchungen von Duclaux[1]) und Buchner[2]) nicht zweifelhaft, daß die Zucker zuerst in Milchsäure übergehen und diese dann unter Kohlensäureabspaltung den Alkohol liefert.

Es handelt sich also in erster Linie um die Frage, wie aus Zucker Milchsäure entsteht.

Außer der von Buchner gegebenen Vorstellung über diesen Prozeß glaube ich, daß die folgende Auffassung viel für sich hat und wohl der Wirklichkeit am nächsten kommt.

Aus 1 Mol. Zucker treten wie folgt 2 Mol. Wasser aus:

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO,$$

$$CH_2{=}COH—CHOH—CH{=}COH—CHO,$$

nach der Umlagerung:

$$CH_3—CO—CHOH—CH_2—CO—CHO.$$

Der letztere Körper ist aber nichts anderes als ein Aldolkondensationsprodukt aus 2 Mol. Brenztraubensäurealdehyd. Wie nun alle Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Brenztraubensäure durch Alkalien leicht in die Komponenten zerfallen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß das obige Produkt leicht zerfällt in 2 Mol. Brenztraubensäurealdehyd.

Dieser Aldehyd enthält aber die Gruppe

$$—CO—CHO,$$

von der man weiß, daß sie außerordentlich leicht in die Gruppe

$$—CHOH—COOH$$

übergeht. Die Reaktion wird daher nicht bei dem Brenztraubensäurealdehyd stehen bleiben, sondern gleich weiter gehen bis zur Milchsäure oder bis zu den Endprodukten: Alkohol und Kohlensäure.

Diese Anschauung über die Zersetzung des Traubenzuckers ist um so weniger von der Hand zu weisen, als bereits früher von Pinkus[3]) und neuerdings von Nef[4]), Windaus und Knoop[5]) unter bestimmten Bedingungen Abkömmlinge des Brenztraubensäurealdehyds erhalten worden sind.

Straßburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

[1]) Ann. de l'Institut National Agronomique 10 (1886); Ann. de l'Institut Pasteur 7, 751 (1893); 10, 168 (1896).
[2]) Ber. 37, 417 (1904). [3]) Ber. 31, 31 (1898).
[4]) Ann. Chem. 335, 254 (1904).
[5]) Ber. 38, 1166 (1905).

Über Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- und 2-Nitro-5-chlorphenyl-2,4,5-trimethylphenylhydrazin und Derivate derselben;

von

C. Willgerodt und Franz Herzog.

I. Darstellung des ψ-Cumylhydrazins, $C_6H_2(CH_3)_3^{(2,4,5)}{}^{(1)}NH—NH_2$.

Das ψ-Cumylhydrazin wurde zuerst von Haller[1]) nach der Methode von Emil Fischer[2]) dargestellt. Sehr gute Ausbeuten davon erhält man, wenn man mit sehr konzentrierten Lösungen arbeitet.

67 g ψ-Cumidin (1 Mol.) wurden in einer größeren Porzellanschale mit 125 ccm (2 Mol.) konzentrierter Salzsäure sehr fein zu einem dicken Brei zerrieben und das so erhaltene Salz mit möglichst wenig Wasser in einen Literkolben gespült. Darauf ist der Kolben auf ca. 0° abzukühlen und sein Inhalt mit einigen Eisstücken zu versetzen. In diese Flüssigkeit tröpfelt man alsdann innerhalb 15 Minuten unter stetem Umschwenken eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 35 g Natriumnitrit in 175 ccm Wasser. Die Spitze des Tropftrichters ist dabei zweckmäßig unterzutauchen, um ein Entweichen von Salpetrigsäureanhydrid zu vermeiden. Die Temperatur darf bei der stattfindenden Reaktion bis auf 5° steigen.

Nach beendeter Diazotierung ist der anfänglich vorhandene dicke Brei des salzsauren ψ-Cumidins fast vollständig verschwunden und in eine gelbbraune Lösung übergegangen. Ein Tropfen derselben muß Lackmuspapier noch rot, Jodkaliumstärkepapier dagegen blau färben. Die Lösung der Diazoverbindung ist von der geringen Menge des nicht angegriffenen salzsauren ψ-Cumidins abzusaugen und mit einer gekühlten, möglichst konzentrierten Natriumsulfitlösung zu vereinigen;

[1]) Ber. 18, 89.

[2]) Ann. Chem. 190, 67.

letztere wird in der Weise hergestellt, daß 130 g Natriumbisulfit in 350 ccm warmem Wasser gelöst und mit so viel einer Lösung von 50 g Ätznatron in 80 ccm Wasser versetzt werden, daß rotes Lackmuspapier gerade gebläut wird. Diese Sulfitlösung wird in Eiswasser unter stetem Schwenken abgekühlt, bis sie bei ca. 7° anfängt zu erstarren; in diesem Moment, also bei beginnender Kristallisation, wird die bereit gehaltene Lösung der Diazoverbindung zugegossen. Das Gemisch gibt sofort einen dicken, orangegelben Brei von diazo-ψ-cumylsulfonsaurem Natrium, $C_6H_2(CH_3)_3.N:N.O.SO_2.Na$. Um dieses Salz zu reduzieren, wird die breiige Masse auf einem Dampfbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, mit 100 ccm Eisessig und weiter in kleinen Portionen mit Zinkstaub so lange versetzt, bis die orangegelbe Lösung vollständig entfärbt ist. Nach dem Erkalten saugt man das in großer Menge ausgefallene ψ-cumylhydrazinsulfonsaure Natrium, $C_6H_2(CH_3)_3.NH.NH.O.SO_2.Na$, ab, löst es durch Erwärmen mit direktem Dampf in 1000 ccm Wasser und trennt es durch rasches Absaugen der Lösung vom ungelösten Zink. Das Filtrat läßt man, ohne die sofort beginnende Kristallisation zu berücksichtigen, etwas erkalten und versetzt es mit 250 ccm konz. Salzsäure, wodurch salzsaures ψ-Cumylhydrazin ausfällt und einen schwach gelb gefärbten Kristallbrei bildet. Derselbe ist nach dem Absaugen höchstens bei 40° auf Tontellern zu trocknen. Bei höheren Temperaturen löst sich das noch feuchte Salz vollständig in dem anhaftenden Wasser. — Die Ausbeute betrug 72 g salzsaures ψ-Cumylhydrazin. Da dasselbe sehr beständig ist, so kann davon eine größere Menge zum Aufbewahren für spätere Verarbeitung dargestellt werden.

Das ψ-Cumylhydrazin wurde nun in der Weise gewonnen, daß je 37,3 g des salzsauren Salzes in 400 ccm Wasser in der Wärme gelöst und die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht wurde. Die ausfallende Rohbase kann in den meisten Fällen für die Darstellung der Hydrazinderivate verwendet werden. Rein, und zwar in schönen, weißen, bei 125° schmelzenden Nadeln, wird das ψ-Cumylhydrazin erhalten, wenn man das aus 37,3 g des salzsauren Salzes gewonnene Rohprodukt aus 180 ccm siedendem Alkohol umkristallisiert, und die nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrte Masse ab-

saugt und mit Alkohol und Ligroïn auswäscht. Die Ausbeute an reinem Hydrazin betrug 20 g.

II. Pikryl-ψ-cumylhydrazin und Derivate desselben.

1. Pikryl-ψ-cumylhydrazin,

$$C_6H_2(CH_3)_3^{(2,4,5)}—NH^{(1)}.NH.C_6H_2(NO_2)_3^{(2,4,6)}.$$

Für die Darstellung des ψ-Cumylpikrylhydrazins werden 18,6 g des salzsauren Salzes auf die Rohbase verarbeitet; dieselbe ist vollständig mit Wasser auszuwaschen, abzupressen und in 350 ccm Alkohol in der Wärme aufzulösen. Gleichzeitig löst man 12,4 g Pikrylchlorid (1 Mol.) in 150 ccm Alkohol. Beide Lösungen werden bis zur beginnenden Kristallisation des Hydrazins erkalten gelassen, darauf zusammengegossen und andauernd geschüttelt. Das Gemisch färbt sich sofort tief dunkelrot und erstarrt schon nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei von gelben, goldglänzenden Nadeln; derselbe ist durch Schwenken des Kolbens in kaltem Wasser rasch abzukühlen und die Flüssigkeit sofort abzusaugen. Bei ruhigem Stehen des Reaktionsproduktes in der Wärme tritt schon nach kurzer Zeit Zersetzung ein, indem sich die Kristalle in eine braune Schmiere umwandeln. Zur weiteren Reinigung wird der abgesogene Rückstand auf einem Saugfilter zuerst mit wenig kaltem Alkohol, darauf mit verdünnter, heißer Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser ausgewaschen, um die festweichen Massen und das noch vorhandene, nicht umgesetzte Hydrazin zu entfernen. Die Ausbeute an Pikrylhydrazin betrug 11 g; es stellte eine verfilzte Masse von sehr feinen, goldgelben Nadeln dar, die bei 157,5° unter Zersetzung schmelzen. Das Pikryl-ψ-cumylhydrazin löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; aus diesen Lösungen ist es jedoch nur als amorphes Pulver wieder zu erhalten. Es mißlingt auch, diese Verbindung aus Alkohol oder aus Eisessig umzukristallisieren. In Ligroïn ist sie unlöslich, in Äther löst sie sich sehr wenig auf. In siedendem Eisessig setzt sie sich binnen kurzer Zeit in das entsprechende Aznitrosoderivat um. Durch längeres Kochen mit Alkohol entsteht unter Rotfärbung der Lösung ein harziges Produkt.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_5O_6$:	Gefunden:
C	49,86	49,68 %
H	4,16	4,05 „.

2. ψ-Cumyl-azo-trinitrobenzol,

$$C_6H_2(\overset{(2,4,5)}{CH_3})_3 . \overset{(1)}{N{=}N} . C_6H_2(\overset{(2,4,6)}{NO_2})_3.$$

Bei der Oxydation des Hydrazins zu der Azoverbindung wurden je 3,6 g Pikryl-ψ-cumylhydrazin mit 3,6 g Chromsäure, gelöst in 80 ccm kaltem Eisessig, versetzt und das Gemisch unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sofortige Grünfärbung und eine schwache Erwärmung der Lösung zeigen den Beginn der Oxydation an. Nach zwei Tagen wurde die grüne Eisessiglösung mit 80 ccm kaltem Wasser versetzt; die ausfallende Azoverbindung wurde abgesaugt, mit warmem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und darauf gewogen. Die Ausbeute betrug 3 g eines amorphen, braunen Pulvers vom Schmelzp. 165°; es löst sich dasselbe sehr leicht in siedendem Eisessig, leicht in Alkohol und schwer in Äther; in Ligroïn ist es unlöslich. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in 50 ccm Eisessig gelöst und 10 Minuten lang mit Tierkohle gekocht. Beim langsamen Erkalten des Filtrates kristallisiert die Azoverbindung in langen, rotbraunen Nadeln aus, die bei 168° schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_5O_6$:	Gefunden:
N	19,5	19,79 %.

3. ψ-Cumyl-aznitroso-dinitrobenzol,

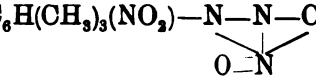
$$C_6H_2(\overset{(2,4,5)}{CH_3})_3{-}\overset{(1)}{N}{-}N{-}C_6H_2(\overset{(4,6)}{NO_2})_2.$$
$$O{=}N^{(2)}$$

Werden je 3,6 g Pikryl-ψ-cumylhydrazin in 100 ccm Eisessig gelöst und 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so fällt beim Erkalten der Lösung die Aznitrosoverbindung in großer Menge in Form goldgelber Kristallnadeln aus. Die Ausbeute davon betrug 2,3 g; durch Ausfällen des letzten Restes dieser Verbindung aus der Mutterlauge mit heißem Wasser wird die Ausbeute indessen so vermehrt, daß sie fast der Theorie entspricht. Aus Eisessig kann das ψ-Cumylaznitrosodinitrobenzol umkristallisiert werden, sein Schmelz-

punkt liegt alsdann bei 222°. In Ligroïn ist es unlöslich, in Äther sehr schwer, in Alkohol dagegen leichter löslich.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_5O_5$:	Gefunden:
C	52,48	52,44 %
H	3,79	3,68 „.

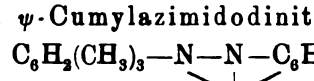
4. Nitro-ψ-cumylaznitrosodinitrobenzol,



Die Nitrierung des ψ-Cumylaznitrosodinitrobenzols vollzieht sich mit großer Leichtigkeit; man löse zu diesem Zwecke 1 g desselben in der Kälte in 30 ccm konz. Schwefelsäure auf, kühle die Lösung unter 0° ab und versetze sie darauf unter fortwährendem Umschütteln mit 4 ccm konz. Salpetersäure. Nachdem das Gemisch eine halbe Stunde lang gestanden hat, wird es auf Eisstücke gegossen; das ausgefallene Nitroderivat wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt bezw. Zersetzungspunkt des so erhaltenen gelben Kristallpulvers liegt bei 237°. Die schon beim ψ-Cumylaznitrosodinitrobenzol beobachtete geringe Löslichkeit in verdünnten Alkalien zeigt dieses Produkt in noch etwas verstärktem Maße. An welcher Stelle die Nitrogruppe in das ψ-Cumylradikal eingetreten ist, wurde nicht entschieden.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N_6O_7$:	Gefunden:
N	21,65	22,08 %.

5. ψ-Cumylazimidodinitrobenzol,



Um das Sauerstoffatom der Aznitrosogruppe wegzunehmen, wurden 3,6 g der Aznitrosoverbindung in 60 ccm Eisessig gelöst und dann nach Zusatz von 3,3 g fein gepulvertem Jodkalium 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Jodkalium geht dabei langsam in Lösung und die anfangs orangegelbe Farbe der Flüssigkeit wird bald durch das freiwerdende Jod dunkelbraun gefärbt. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in ca. $^1/_4$ Liter Wasser, entfärbt die Lösung

mit schwefligsaurem Natrium, saugt den ausgefallenen festen Körper ab und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Die Ausbeute an einem gelben, bei 130° schmelzenden Pulver beträgt 3,2 g. Wird letzteres in Eisessig oder Alkohol aufgelöst, so wird es wohl gereinigt — der Schmelzpunkt der ausfallenden Substanz steigt auf 151° und bleibt bei dieser Temperatur konstant — aber zur Kristallisation konnte der Körper dadurch nicht gebracht werden. In verdünnter siedender Natronlauge ist das Azimid in geringer Menge mit orangegelber Farbe löslich.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_5O_4$:	Gefunden:
C	55,04	55,21 %
H	3,98	4,07 „ .

Versuche, diese Verbindung mit Jodkalium in Eisessiglösung weiter zu reduzieren, mißlangen.

III. o-p-Dinitrophenyl-ψ-cumylhydrazin und Derivate desselben.

1. o-p-Dinitrophenyl-ψ-cumylhydrazin,

$$C_6H_2(CH_3)_3\overset{(2,4,5)}{-}NH.\overset{(1)}{N}H-C_6H_3(NO_2)_2^{(2,4)}.$$

Die Kuppelung des ψ-Cumylhydrazins mit o-p-Dinitrochlorbenzol machte zuerst viele Schwierigkeiten, weil mit zu verdünnten Lösungen gearbeitet wurde. Erst nach einer ganzen Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß das darzustellende Präparat nur in konz. Lösung zu erhalten ist. Die besten Ausbeuten wurden dann erzielt, wenn man die aus 37,3 g des salzsauren Salzes ausgefällte Rohbase in 180 ccm und 20,2 g Dinitrochlorbenzol in 75 ccm heißen Alkohols löste und beide Lösungen nach der Abkühlung zusammengoß. Eine intensive Rotfärbung zeigt auch in diesem Falle an, daß die gegenseitige Umsetzung sofort beginnt. Das Ausfallen von Kristallen tritt aber erst nach längerem Schütteln ein. Um die Kristallisation zu beschleunigen, impfe man das Reaktionsgemisch sofort mit einigen Kristallen der darzustellenden Verbindung. Nach etwa zwei Minuten erstarrt dann die ganze Lösung, wenn tüchtig geschüttelt wird, zu einem dicken Brei. — Da diese Verbindung in heißer alkoholischer Lösung wesentlich

beständiger ist als das Pikryl-ψ-cumylhydrazin, so braucht man in diesem Falle nur wenig mit kaltem Wasser zu kühlen, um die unter Gasentwicklung vor sich gehende Zersetzung zu verhindern. Nach halbstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgesogen und der Rückstand zuerst mit Alkohol, dann mit heißer verdünnter Salzsäure und zuletzt mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an gelben, verfilzten, bei 198° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln betrug 10,8 g. Aus dem alkoholischen Filtrat fielen innerhalb 18 Stunden noch 6 g des Hydrazins aus.

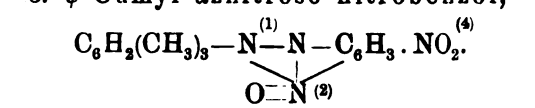
	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O_4$:	Gefunden:
N	17,72	17,84 %.

2. ψ-Cumyl-azo-o-p-dinitrobenzol,
$C_6H_2(CH_3)_3—N=N—C_6H_3(NO_2)_2$.

Zum Zweck der Darstellung der vorstehenden Verbindung wurden 3,2 g des Dinitrophenylcumylhydrazins in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 3 g Chromsäure versetzt. Nach 48 Stunden wurde die Azoverbindung in Form eines hellbraunen, bei 175° schmelzenden Pulvers ausgefällt. Aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert und mit Tierkohle gekocht, scheiden sich beim Erkalten der Lösungen schöne, rotbraune Nadeln aus, die zwischen 177°—178° schmelzen. In 400 ccm Alkohol lösen sich nur 2,2 g dieser Verbindung auf, wovon sich beim Erkalten 1,7 g wieder ausscheiden.

	Berechnet auf $C_{15}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
N	17,83	18,21 %.

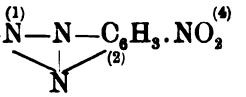
3. ψ-Cumyl-aznitroso-nitrobenzol,



Kocht man 13 g Dinitrophenylcumylhydrazin, gelöst in 100 ccm Eisessig, nur ¼ Stunde lang am Rückflußkühler, so hat sich die beabsichtigte Reaktion vollzogen. Impft man die erkaltete, dunkelrote Lösung mit einigen Kristallen der Aznitrosoverbindung, so wird dieselbe in dicken, bräunlich gelben, rautenförmigen Kristallblättern erhalten. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 185°. Die Ausbeute betrug 9,6 g.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_2$:	Gefunden:
C	60,4	60,0 %
H	4,7	4,59 „
N	18,79	19,28 „.

4. ψ-Cumyl-azimido-nitrobenzol,

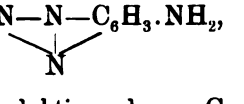


3 g ψ-Cumyl-aznitroso-nitrobenzol und 3,3 g fein gepulvertes Jodkalium, in 80 ccm Eisessig eingetragen und 6 Stunden lang gekocht, liefern nach dem Fällen mit Wasser und Entfärben mit Natriumbisulfit gelbe Flocken, deren Gewicht nach dem Trocknen gleich 2,8 g ist; der Schmelzpunkt des so gewonnenen gelbweißen Pulvers liegt bei 125°. Wird dasselbe in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und viermal aus Alkohol umkristallisiert, so resultieren feine, dünne Nadeln vom Schmelzp. 136,5°. Diese und die vorhergehende Verbindung sind — abweichend von den zwei analogen Pikrylderivaten — in verdünnten Lösungen der Alkalien vollständig unlöslich.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_2$:	Gefunden:
N	19,86	20,14 %.

5. ψ-Cumyl-azimido-aminobenzol und Salze desselben.

a) ψ-Cumyl-azimido-aminobenzol,



läßt sich erstens durch Reduktion des ψ-Cumyl-aznitroso-nitrobenzols ebensowohl mit Eisen und Essigsäure, als auch mit Zinnchlorür und Salzsäure darstellen, und man erhält immer denselben Körper, ob man die Reduktion mit 4 oder 7 Mol. Zinnchlorür, berechnet auf 1 Mol. der Aznitrosoverbindung, ausführt.

Nach dem Umkristallisieren der frei gemachten Base aus Alkohol bildet sie kleine, schwarzbraun gefärbte, warzenförmige Kristallhäufchen, die bei 146° schmelzen. Die Ausbeuten waren unbefriedigend.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4$:	Gefunden:
C	71,43	71,05 %
H	6,35	6,26 „ .
Mol.-Gew.	252	266.

Eine zweite Darstellung des ψ-Cumyl-azimidoamidobenzols ist die, daß man 7,4 g ψ-Cumyl-azimidonitrobenzol, 24 g Zinnchlorür, 50 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Alkohol in einem Kolben vereinigt und eine Stunde lang am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten der Mischung fällt dann ein Teil des entstandenen Zinndoppelsalzes in gelben, etwas verharzten Flocken aus. — Um die freie Base zu gewinnen, wurde mit sehr gutem Erfolge folgendermaßen verfahren: 50 g Natriumhydroxyd wurden in 100 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 400 g fein gestoßenes Eis gegossen. Zu einer so gut gekühlten Lauge läßt man dann die alkoholische, siedend heiße Lösung des Zinndoppelsalzes in einem dünnen Strahle unter fortwährendem Umrühren hinzufließen. Die freie Base scheidet sich dabei sofort in weißen Flocken ab. Um vollständige Umsetzung zu erzielen, digeriert man das Ganze noch $^1/_2$ Stunde lang auf einem Dampfbade und saugt nach dem Erkalten die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen festen Substanz ab. Nach dem Auswaschen der Base mit Wasser wird sie bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 6,2 g an einem grünlich weißen Pulver vom Schmelzp. 138°. In Alkohol löst sich dasselbe mit fast schwarzer Farbe. Durch Kochen mit Tierkohle kann die blau fluoreszierende Lösung nicht entfärbt werden; bei Erkalten derselben scheidet sie sich krustenartig in schwarzen Kristallen, deren Schmelzpunkt bei 144° liegt, ab. Um die Base vollständig zu reinigen, wurden 6,2 g davon in 80 ccm Alkohol gelöst, mit verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden der Fluorescenz versetzt, dann mit 80 ccm Wasser verdünnt, einige Minuten lang mit etwas Tierkohle gekocht und filtriert. Das erkaltende Filtrat erstarrt zu einer Gallerte. Dieselbe wird durch Erhitzen wieder zur Lösung gebracht und daraus die Base mit verdünnter Natronlauge als fast rein weißes Pulver gefällt. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man die Aminoverbindung in nur noch wenig braun gefärbten, durchsichtigen Blättchen vom Schmelzp. 147°—148°. Eine Fluoreszenz der

alkoholischen Lösung ist nach dieser Reinigung kaum noch wahrzunehmen.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$:	Gefunden:
C	71,43	71,22 %.
H	6,45	6,72 „.

Die vollständige Übereinstimmung der salzsauren Salze in bezug auf Löslichkeit, Schmelzbarkeit und Aussehen, sowie die mit der Base ausgeführten Analysen haben gezeigt, daß das ψ-Cumylazimidonitrobenzol und das ψ-Cumylaznitrosonitrobenzol bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ein und dieselbe Aminoverbindung liefern.

b) Salzsaures Salz, $C_{15}H_{16}N_4$, HCl,

schmilzt unter Zersetzung bei 247,5°. In Wasser ist es sehr schwer, in heißem Alkohol dagegen leicht löslich; wird es bei 100° getrocknet, so spaltet es Salzsäure ab. Bei der Darstellung dieses Salzes hat man eine möglichst konzentrierte, heiße, alkoholische Lösung der Base mit einer genügenden Menge konz. Salzsäure zu versetzen, mit Tierkohle zu kochen, zu filtrieren und das Filtrat etwas einzudampfen. Das Salz fällt alsdann beim Erkalten der Lösung als amorphes, schmutzig weißes Pulver, das nach dem Absaugen mit Äther ausgewaschen wurde.

	Berechnet fü $C_{15}H_{17}N_4Cl$:	Gefunden:
HCl	12,62	12,23 %.

c) Schwefelsaures Salz, $(C_{15}H_{16}N_4)_2$, H_2SO_4.

Fügt man zu einer konzentrierten heißen, alkoholischen Lösung der Base verdünnte Schwefelsäure, so fällt beim Erkalten der Lösung das Salz als amorphes, schmutzig weißes Pulver aus. Kocht man aber die alkoholische Lösung mit Tierkohle, so kristallisieren aus derselben schneeweiße Nadeln aus, die in siedendem Wasser fast unlöslich sind.

	Berechnet für $(C_{15}H_{16}N_4)_2$, H_2SO_4:	Gefunden:
H_2SO_4	16,27	15,70 %.

d) Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{16}N_4)_2$, $PtCl_6H_2$.

Wenn man die Base in Alkohol auflöst, mit wenig Salzsäure ansäuert und dann mit Platinchlorid versetzt, so erhält

man keine Fällung, selbst wenn man Äther zu der Lösung hinzufügt. Wohl aber fallen gelbe Flocken aus derselben aus, wenn man sie stark mit Wasser verdünnt. — Leicht erhält man das Platindoppelsalz, wenn man 0,5 g der Aminoverbindung in 10 ccm heißem Alkohol löst, mit einigen Tropfen Salzsäure, 10 ccm Wasser und nach dem Erkalten mit 0,5 g Platinchlorid, gelöst in 5 ccm konz. Salzsäure, versetzt. Bei diesen Mengenverhältnissen fällt das Doppelsalz sofort als amorphes, gelbes Pulver aus.

	Berechnet für $C_{30}H_{34}N_8PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	21,32	21,22 %.

IV. 2-Nitro-5-chlorphenyl-ψ-cumylhydrazin und Derivate desselben.

1. 2-Nitro-5-chlorphenyl-ψ-cumylhydrazin,

$$C_6H_2(CH_3)_3—\overset{(1)}{N}H.NH—C_6H_3(\overset{(2)}{N}O_2)\overset{(5)}{C}l.$$

Zur Darstellung dieses Hydrazins wurde das Laubenheimersche m-p-Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3\overset{(1)}{C}l(NO_2)_2^{(3,4)}$, verwendet. Die Kuppelung dieser Verbindung mit dem ψ-Cumylhydrazin erfolgt langsam; die erhaltenen Ausbeuten waren stets minimal.

Nach einer Reihe von nicht zum Ziele führenden Vorversuchen gelang es endlich, das Nitrochlorphenyl-ψ-cumylhydrazin nach folgender Vorschrift zu gewinnen: Die aus 17 g des salzsauren ψ-Cumylhydrazins gefällte Base wird mit Wasser ausgewaschen, stark abgepreßt, das noch anhaftende Wasser durch Übergießen mit kaltem Alkohol verdrängt und dann in 100 ccm heißem Alkohol aufgelöst. Weiter werden 8 g Dinitrochlorbenzol in 25 ccm siedend heißem Alkohol gelöst und beide Lösungen zusammengegossen. Das Gemisch, das sofort eine rote Farbe annimmt, wird dann 48 Stunden lang in einen Eisschrank gestellt. Während dieser Zeit findet eine stundenlang andauernde Gasentwicklung statt.

Zuerst scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch Kristalle von unverändertem ψ-Cumylhydrazin aus, die durch Schütteln der Flüssigkeit allmählich wieder in Lösung gehen. Die nach 48 Stunden entstandene feste Ausscheidung wird abgesaugt und nach einander mit wenig kaltem Alkohol, heißer ver-

dünnter Salzsäure und heißem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug nur 0,8 g von einem orangegelben Kristallpulver, das bei 154° unter Zersetzung schmilzt. Kühlt man die Lösung der auf aufeinander reagierenden Substanzen nicht ab, läßt man sie 4 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, so wird nicht das Nitrochlorphenyl-ψ-cumylhydrazin, sondern die bei 178° schmelzende Azoverbindung erhalten.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_2Cl$:	Gefunden:
C	58,94	59,28 %
H	5,24	5,4 „.

Erwähnt sei noch, daß die drei von uns dargestellten Nitrohydrazoverbindungen sich in wäßrigen Lösungen der Alkalien nicht mit blauer Farbe lösen.

2. ψ-Cumyl-azo-nitrochlorbenzol,

$$C_6H_2(CH_3)_3—N^{(1)}=N—C_6H_3(NO_2)^{(2)}Cl^{(5)}.$$

Diese Verbindung entsteht, wenn man 1 g des Hydrazins mit 1 g Chromsäure, gelöst in 40 ccm Eisessig, oxydiert. Unter öfterem Umschütteln blieb das Gemisch 48 Stunden lang vereinigt; hierauf wurde die grüne Lösung mit 500 ccm Wasser versetzt und dadurch die Azoverbindung ausgefällt; nach dem Auswaschen und Trocknen blieben 0,8 g eines gelben Pulvers vom Schmelzp. 175°—176° zurück. Wird dasselbe aus Eisessig umkristallisiert, so erhält man das ψ-Cumyl-azo-nitrochlorbenzol in schönen, orangeroten Nadeln, die bei 178° schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$:	Gefunden:
C	59,33	59,11 %
H	4,61	4,72 „.

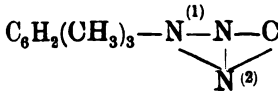
3. ψ-Cumyl-1,2-aznitroso-5-chlorbenzol,

$$C_6H_2(CH_3)_3—N^{(1)}(—O—N^{(2)})—N—C_6H_3Cl^{(5)},$$

entsteht, wenn man 1,5 g der Hydrazoverbindung 5 Stunden lang mit 20 ccm Eisessig kocht. Mit Tierkohle gereinigt und aus Eisessig umkristallisiert, stellt diese Verbindung gelbe Nadeln vom Schmelzp. 137° dar.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3OCl$:	Gefunden:
C	62,63	62,73 %
H	4,85	5,12 „

4. ψ-Cumyl-1,2-azimido-5-chlorbenzol,



Kocht man 1 g der Aznitrosoverbindung und 2 g sehr fein gepulvertes Jodkalium 7 Stunden lang mit 30 ccm Eisessig am Rückflußkühler, dann hat sich die beabsichtigte Reduktion vollzogen. Die entstandene Verbindung wird dann mit 60 ccm Wasser ausgefällt und mit wenig Natriumbisulfit entfärbt. Nach dem Auswaschen und Trocknen erhält man 0,6 g eines amorphen, gelben Pulvers, das leicht in Äther, Alkohol und Eisessig löslich ist. Aus sehr wenig verdünntem Eisessig umkristallisiert, bildet das Cumylazimidochlorbenzol gelbweiße Nadeln vom Schmelzp. 115°.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3Cl$:	Gefunden:
N	15,47	16,16 %.

V. Acyl-ψ-cumylhydrazine.

1. Acetyl-ψ-cumylhydrazin, $C_6H_2(CH_3)_3.NH.NH.CO.CH_3$,

entsteht, wenn man 4 g reines ψ-Cumylhydrazin mit 12 ccm Eisessig 6 Stunden lang kocht. Nach dem Erkalten werden in die Lösung 60 ccm heißes Wasser gegossen, wodurch sich ein ölartiges Nebenprodukt ausscheidet, wovon abzufiltrieren ist. Beim Erkalten des Filtrats fallen 1,5 g des acetylierten ψ-Cumylhydrazins in Form weißer Kristallblättchen aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig den Schmelzp. 147° zeigen.

	Bereehnet für $C_{11}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N	14,58	15,2 %.

2. Benzoyl-ψ-cumylhydrazin, $C_6H_2(CH_3)_3.NH.NH.CO.C_6H_5$,

ist eine farblose, bei 164° schmelzende Verbindung, die dadurch erhältlich ist, daß in eine Lösung von 4 g Cumylhydrazin

1,86 g Benzoylchlorid unter Umschütteln eingetröpfelt werden. Es tritt dabei eine starke milchweiße Trübung ein. Nach 24 Stunden wurde der Äther von dem ausgefallenen weißen Pulver abgesaugt und nach dem Trocknen das mitausgefallene salzsaure ψ-Cumylhydrazin mit kaltem Wasser ausgewaschen.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C	75,59	75,40 %
H	7,08	7,48 „.

Freiburg i. B., den 12. März 1905.

Über p-Xylylhydrazin, Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- und 2-Nitro-5-chlorphenyl-p-xylylhydrazin;

von

C. Willgerodt und **Willy Lindenberg.**

I. p-Xylylhydrazin und einige Salze desselben.

1. p-Xylylhydrazin, $C_6H_3(CH_3)_2^{(1,4)}-\overset{(2)}{N}H.NH_2$.

Bei der Darstellung dieses Hydrazins werden 51 g p-Xylidin mit 125 g Salzsäure angerieben und mit wenig Wasser versetzt. Dieses Gemisch wird unter Umrühren und Kühlung mit einer Lösung von 28 g Natriumnitrit in 150 g Wasser vorsichtig diazotiert und darauf in eine Lösung von Natriumsulfit gegossen, die in der Weise bereitet wird, daß man 104 g Natriumbisulfit in 200 g Wasser auflöst und darauf mit Natronlauge neutralisiert. Nach dem Erhitzen wird die entstehende klare Flüssigkeit so lange mit Zinkstaub und Eisessig versetzt, bis sie farblos wird; darauf wird sie schnell abfiltriert. Aus dem konzentrierten Filtrat fällt das entstandene xylylhydrazinsulfosaure Natrium aus. Dasselbe wird mit Salzsäure versetzt und das sich bildende salzsaure Salz des p-Xylylhydrazins mit Natriumhydroxyd umgesetzt. Schließlich wird die freie Base von der Chlornatriumlösung durch

Filtrieren getrennt, mit Wasser ausgewaschen und möglichst rasch verarbeitet.

Das p-Xylylhydrazin bildet feine, weiße, glänzende Nadeln, die bei 78° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. An Licht und Luft zersetzt sich diese Base schnell, indem sie in eine ölige Schmiere übergeht.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2$:	Gefunden:
N	20,58	20,84 %.

2. Salzsaures Salz, $C_8H_{12}N_2$, HCl.

Diese Verbindung wird erhalten, indem man die bei der Herstellung des p-Xylylhydrazins erhaltene Lösung des salzsauren Salzes eindampft. Aus der konzentrierten Flüssigkeit fällt das Salz aus und bildet, aus Wasser umkristallisiert, feine, glänzende Nädelchen, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in den übrigen organischen Lösungsmitteln aber schwer lösen; sein Schmelzpunkt liegt bei 212°.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	20,58	20,84 %.

3. Platindoppelsalz, $(C_8H_{12}N_2)_2$, H_2PtCl_6.[1]

Zum Zweck der Darstellung dieses Doppelsalzes wird salzsaures p-Xylylhydrazin in Alkohol gelöst und darauf mit etwas Salzsäure und weiter mit Platinchlorid versetzt. Es fällt in Form eines gelben Pulvers aus, das durch Auswaschen mit Wasser gereinigt werden kann.

	Berechnet für $C_{16}H_{26}N_4PtCl_7$:	Gefunden:
Pt	28,51	28,266 %.

4. Schwefelsaures Salz, $C_8H_{12}N_2$, H_2SO_4.

Löst man das p-Xylylhydrin in verdünnter Schwefelsäure auf, so kristallisiert das schwefelsaure Salz in rötlichen Kristallen aus; durch Umkristallisieren aus Alkohol werden sie farblos.

	Berechnet für $C_8H_{14}N_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4	41,88	41,69 %.

5. Salpetersaures Salz, $C_8H_{12}N_2$, HNO_3.

Das salpetersaure Salz entsteht durch Auflösen der Base in Salpetersäure. Es kristallisiert aus Wasser und Alkohol in glänzenden Schüppchen.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
N	21,10	21,30 %.

II. Kondensationsprodukte des p-Xylylhydrazins mit Aldehyden und Ketonen.

1. Benzaldehyd-p-xylylhydrazon, $H_5C_6.CH{=}N.NH{-}C_6H_4(CH_3)_2$.

Dieses Präparat wurde nach dem Vorgange von Emil Fischer in der Weise dargestellt, daß berechnete Mengen p-Xylylhydrazin und Benzaldehyd in Eisessig gelöst, darauf gemischt und kurze Zeit erhitzt wurden. Nach der Ausscheidung ist das feste Produkt abzufiltrieren und zu trocknen. Aus Alkohol umkristallisiert, stellt dieses Hydrazon gelbe Kristalle dar, die bei 110° schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$:	Gefunden:
N	12,50	12,71 %.

2. Benzophenon-p-xylylhydrazon, $(C_6H_5)_2:C{=}N.NH{-}C_6H_3(CH_3)_2$,

entsteht, wenn man Benzophenon und p-Xylhydrazin, wie unter II 1 beschrieben ist, bearbeitet. Dasselbe stellt nach dem Trocknen ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver dar, das in Alkohol löslich, in Wasser aber unlöslich ist; sein Schmelzpunkt liegt bei 103°.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2$:	Gefunden:
N	9,33	9,44 %.

III. Pikryl-p-xylylhydrazin und Derivate desselben.

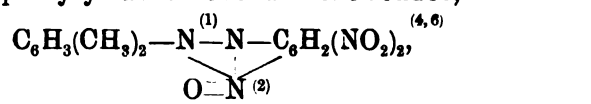
1. Pikryl-p-xylylhydrazin, $C_6H_3(CH_3)_2{-}NH.NH{-}C_6H_2(NO_2)_3$.

Da sich das Pikrylchlorid mit der freien Base leichter umsetzt, als mit dem salzsauren Salz derselben, so wurde je 1 Mol. Pikrylchlorid mit 1 Mol. p-Xylylhydrazin in alkoholischer Lösung zur Einwirkung gebracht. Die beste Ausbeute

wurde dann erhalten, wenn die Lösung von 1 g p-Xylylhydrazin in die Lösung von 1,8 g Pikrylchlorid gegossen wurde. Nach Vereinigung beider Lösungen tritt eine intensive rote Farbe auf, und schon nach kurzer Zeit scheidet sich eine gelbe, schwammige Masse ab. Von derselben wurde, um eine Reduktion durch das Lösungsmittel zu vermeiden, die Mutterlauge rasch abfiltriert; dann wurde sie mit wenig Alkohol und Wasser ausgewaschen, abgesaugt und getrocknet. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt bildet eine filzartige Masse, die aus kleinen, feinen, gelbroten Nädelchen besteht. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt dieses und des aus Alkohol umkristallisierten Produktes liegt bei 169°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform. In trockenem Zustande ist es haltbar und kann aufbewahrt werden.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_5O_6$:	Gefunden:
N	20,17	20,3 %.

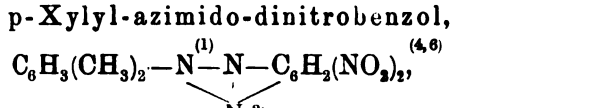
2. p-Xylyl-aznitroso-dinitrobenzol,



entsteht, wenn Pikryl-p-xylylhydrazin 3—4 Stunden lang mit Eisessig am Rückflußkühler gekocht wird. Die anfangs bräunliche Lösung wird dabei allmählich heller. Nach dem Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheidet sich eine gelbe, filzartige Masse ab, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig in schöne, goldgelbe Nädelchen, die bei 235° schmelzen, übergeht. In den meisten organischen Lösungsmittnln ist diese Aznitrosoverbindung löslich, in Wasser ist sie unlöslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_5$:	Gefunden:
C	51,06	50,84 %
H	3,34	3,67 „.

3. p-Xylyl-azimido-dinitrobenzol,



wurde auf zweierlei Art dargestellt:

1. Es wurde Pikryl-p-xylylhydrazin mit Alkohol in eine Röhre eingeschlossen und 2—3 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren ist Aldehydgeruch wahrnehmbar, ein Zeichen dafür, daß die beabsichtigte Reaktion eingetreten ist. Der feste abfiltrierte Körper wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und aus Alkohol umkristallisiert, wodurch gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 125° erhalten wurden.

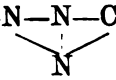
2. p-Xylylaznitrosodinitrobenzol (1 Molekül) wurde mit Jodkalium (2 Mol.), in wenig Wasser gelöst, versetzt und mit Eisessig 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und die sich ausscheidende braune Masse einige Zeit digeriert, abfiltriert, abgesaugt und in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht. Auch in diesem Falle schieden sich aus dem Filtrat gelbliche Nadeln ab, die bei 125° schmolzen. In Wasser ist diese Verbindung unlöslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen löslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_4$:	Gefunden:
C	53,67	53,96 %
H	3,51	3,69 „.

4. Reduktion des p-Xylylaznitrosodinitrobenzols zu einer Verbindung der Formel $C_{14}H_{11}N_5O_3$.

Auch diese Verbindung wurde auf zwei Wegen erhalten: 1. p-Xylylaznitrosodinitrobenzol (1 Mol.) wurde mit Jodkalium (4 Mol.) versetzt und ein bis zwei Tage mit Eisessig am Rückflußkühler gekocht. Die schwarzbraune Lösung in Wasser gegossen, lieferte durch anhaltendes Digerieren ein schwarzbraunes Pulver, das in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde. Die aus dem Filtrat gewonnenen hellgelben Nadeln hatten einen Schmelzp. von 128°. 2. p-Xylylaznitrosodinitrobenzol (1 Mol.) wurde mit Jodkalium (4 Mol.) und Eisessig in zugeschmolzener Röhre 5—6 Stunden lang bei 130° erhitzt. Die nach dem Öffnen der Röhre abfiltrierte Masse wurde, wie unter 1. beschrieben ist, gereinigt. Die so erhaltenen Kristalle hatten dieselbe Farbe und Form, wie das nach dem ersten Verfahren dargestellte Präparat. In Wasser ist dasselbe unlöslich, in Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol

und Eisessig löst es sich leicht, in Benzol ist es schwerer löslich. Ob diese neue Verbindung ein p-Xylylazimidonitroso-nitrobenzol, $C_6H_3(CH_3)_2—N—N—C_6H_2(NO)(NO_2)$, oder eine



andersartige Verbindung ist, ist von uns noch nicht entschieden worden. Daß aber ein Körper vorliegt, dem die oben gegebene empirische Formel zukommt, wurde durch Analysen bewiesen.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_8$:	Gefunden:
C	56,56	56,33 %
H	3,70	4,04 „
N	23,57	23,18 „.

5. p-Xylylazotrinitrobenzol,

$$C_6H_3(CH_3)_2—N^{(1)}{=}N—C_6H_2(NO_2)_3^{(2,4,6)}.$$

Zur Oxydation des Pikryl-p-xylylhydrazins wurden einige Gramm desselben in einem Kolben mit Eisessig übergossen, mit der berechneten Menge Chromsäure versetzt und unter öfterem Umschütteln einige Tage lang sich selbst überlassen. Die Lösung wurde dann von den noch vorhandenen geringen Mengen Hydrazin abfiltriert und in eine große Menge Wasser gegossen. Die sich abscheidende rotbraune Masse wurde mit Tierkohle gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig bildet die Azoverbindung schöne, rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 172°. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol löslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_6$:	Gefunden:
C	48,69	48,71 %
H	3,19	3,37 „.

IV. o-p-Dinitrophenyl-p-xylylhydrazin und Derivate desselben.

1. o-p-Dinitrophenyl-p-xylylhydrazin,

$$C_6H_3(CH_3)_2—N\overset{(1)}{H}.NH—C_6H_3(NO_2)_2^{(2,4)}.$$

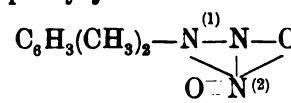
Vereinigt man die alkoholischen Lösungen von p-Xylylhydrazin (2 Mol.) und α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.), so tritt sofort eine tiefrote Färbung des Gemisches ein, und man hat nur noch nötig, dasselbe einige Minuten am Rückflußkühler zu erhitzen, um die Reaktion zu beenden. Aus der langsam

erkaltenden Lösung scheidet sich nach und nach ein rein gelber Niederschlag aus, der aus kleinen, feinen Nädelchen besteht. Der Schmelzpunkt des reinen Hydrazins liegt bei 190°, in Wasser ist es unlöslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen löslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
C	55,63	55,71 %
H	4,64	4,80 „.

Um das bei der Darstellung des vorstehenden Körpers entstehende salzsaure p-Xylylhydrazin wieder zu gewinnen, wurde die alkoholische Mutterlauge eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und die Lösung filtriert. Nach dem Einengen schied sich aus dem Filtrat beim Erkalten das salzsaure Salz aus.

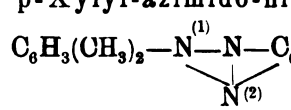
2. p-Xylyl-aznitroso-nitrobenzol,



entsteht, wenn man Dinitrophenyl-p-xylylhydrazin mit Eisessig 3—4 Stunden lang am Rückflußkühler kocht. Die anfangs rote Farbe der Lösung geht dabei in eine dunkelgelbe über. Werden die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden gelben Kristalle mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, so schmelzen sie bei 167°. In Wasser sind sie unlöslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen löslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_3$:	Gefunden:
C	59,15	59,32 %
H	4,22	4,36 „.

3. p-Xylyl-azimido-nitrobenzol,

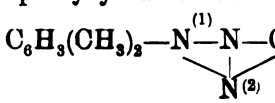


wird ganz analog dargestellt wie das p-Xylylazimidodinitrobenzol; man kocht also in diesem Falle Nitrophenylaznitroso-p-xylol (1 Mol.) und Jodkalium (2 Mol.) mit Eisessig 5 bis 6 Stunden lang am Rückflußkühler. Der darauf mit Wasser ausgefällte Körper wird durch Kochen der alkoholischen

Lösung mit Tierkohle gereinigt; er bildet alsdann gelbliche, bei 158° schmelzende, in Wasser unlösliche Nädelchen, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2$:	Gefunden:
C	62,68	62,79 %
H	4,47	4,45 „.

4a) p-Xylyl-azimido-aminobenzol,



Zur Darstellung dieser Base wurden 10 g p-Xylylazimidonitrobenzol in einem Kolben mit 27,2 g chemisch reinem Zinnchlorür, 150 g Alkohol und einem Überschuß von konz. Salzsäure versetzt. Nachdem das Gemisch ca. $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht worden war, war die alkoholische Lösung klar und hellgelb geworden. Filtriert man dieselbe in kalte, verdünnte Natronlauge, so fällt die unreine Base in Form eines gelben Niederschlages aus, der nach dem Digerieren abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und schließlich mit Alkohol $^1/_2$ Stunde lang gekocht wird. Hierbei geht die Base in Lösung und wird durch Filtrieren von den rückständigen, unlöslichen Zinnverbindungen getrennt; aus dem braunen, dunkelblaugrün fluoreszierenden Filtrate scheidet sie sich als ein grünes, mikrokristallinisches Pulver aus. Wird dasselbe aus Alkohol umkristallisiert, so bleibt Form und Farbe der Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 195° liegt, unverändert. Wie die analogen Verbindungen dieser Art, so ist auch diese Base dadurch ausgezeichnet, daß die Mehrzahl ihrer Lösungen fluoresziert. Beim Ansäuren der Lösungen verschwindet die Fluoreszenz.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$:	Gefunden:
C	70,59	70,71 %
H	5,88	6,03 „.

4b) Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{14}N_4)_2$, H_2PtCl_6.

Bei der Darstellung dieses Salzes wird das in Alkohol gelöste p-Xylylazimidoaminobenzol so lange mit Salzsäure versetzt, bis die Fluoreszenz der Lösung verschwindet, und darauf

wird zu der rötlichen Lösung ein Überschuß von Platinchlorid hinzugefügt. Das Doppelsalz fällt als gelbrotes Pulver aus.

	Berechnet für $C_{28}H_{30}N_8PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	21,93	21,74 %.

5. p-Xylylazimidobenzol,

$$C_6H_3(CH_3)_2—N—N—C_6H_4.$$
$$\quad\quad\quad

aus Eisessig umkristallisiert wurde. Das reine p-Xylylazodinitrobenzol stellt schöne rote, glänzende Nadeln dar, die bei 157° schmelzen; es ist unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_4$:	Gefunden:
C	56,27	56,00 %
H	4,21	4,00 „.

V. 2-Nitro-5-chlorphenyl-p-xylylhydrazin und Derivate desselben.

1. 2-Nitro-5-chlorphenyl-p-xylylhydrazin,

$$C_6H_3(CH_3)_2—NH\overset{(1)}{—}NH—C_6H_3(NO_2)\overset{(2)}{}Cl.^{(5)}$$

Gießt man alkoholische Lösungen von p-Xylylhydrazin (2 Mol.) und von Laubenheimerschem Dinitrobenzol (1 Mol.) zusammen, so tritt sofort eine Dunkelfärbung der Mischung ein, verbunden mit einer starken Entwicklung kleiner Gasbläschen, die bei der Prüfung als Stickstoff erkannt wurden. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Lösung mehrere Tage in Eis gestellt. Es schieden sich alsdann gelbrote Kristalle ab, die durch ein klebriges Produkt verunreinigt wurden. Auf Ton gestrichen, wurde die flüssige Masse aufgesogen, während die Kristalle zurückblieben. Bei den zahlreichen Versuchen, die ausgeführt wurden, war die Ausbeute stets gering. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man dieses Hydrazin rein; es bildet feine gelblichrote Nadeln, die bei 144° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol löslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_3O_2Cl$:	Gefunden:
C	57,61	57,79 %
H	4,80	4,93 „.

2. p-Xylylaznitrosochlorbenzol,

$$C_6H_3(CH_3)_2—N\overset{(1)}{—}N—C_6H_3Cl.^{(5)}$$
$$\diagdown\!\!\diagup$$
$$O{=}N^{(2)}$$

Wenn einige Gramm von 2-Nitro-5-chlorphenyl-p-xylylhydrazin mit Eisessig am Rückflußkühler gekocht werden, so hellt sich die dunkle Farbe der Lösung auf und beim Erkalten

scheiden sich aus derselben gelbe Blättchen aus, die bei 119° schmelzen. Diese Aznitrosoverbindung löst sich in Eisessig, Alkohol, Äther und Chloroform, in Wasser ist sie unlöslich.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3OCl$:	Gefunden:
C	61,44	61,59 %
H	4,39	4,47 „.

Bei der Reduktion dieser Verbindung durch Kochen mit Eisessig und Jodkalium schied die in Wasser gegossene Lösung ein dunkles Öl ab, das nicht in den festen Zustand überzuführen war.

3. p-Xylyl-azo-nitrochlorbenzol,

$$C_6H_3(CH_3)_2—N^{(1)}{=}N—C_6H_3(NO_2)^{(2)}Cl^{(5)}$$

Zur Darstellung desselben wurden einige Gramm des 2-Nitroso-5-chlor-p-xylylhydrazins in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Chromsäure versetzt. Nach 2 Tagen war die Oxydation vollzogen; die Lösung wurde filtriert, das Oxydationsprodukt mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Die so erhaltenen kleinen, roten Kristalle schmelzen bei 132°; sie sind löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Chloroform; in Wasser sind sie unlöslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_3O_2Cl$:	Gefunden:
C	58,05	58,16 %
H	4,16	4,31 „.

VI. Acyl-p-xylylhydrazine.

1. Acetyl-p-xylylhydrazin,

$$C_6H_3(CH_3)_2—NH.NH.CO.CH_3.$$

Wird p-Xylylhydrazin in Äther gelöst und zu einer solchen Lösung eine ätherische Lösung, welche die auf das Hydrazin berechnete Menge Acetylchlorid enthält, hinzugefügt, so fällt das Acetylhydrazin aus. Um das dasselbe verunreinigende Chlorhydrat zu entfernen, wurde es mit Wasser ausgewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert, liefert es gelblichweiße, bei 196° schmelzende Kristalle, die in Äther unlöslich, in Chloroform und Eisessig löslich sind.

	Berechnet auf $C_{10}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	15,73	15,93 %.

2. Benzoyl-p-xylylhydrazin,
$C_6H_3(CH_3)_2.NH.NH.CO.C_6H_5$,

wird in ganz analoger Weise wie die vorhergehende Verbindung mit Benzoylchlorid dargestellt. Die nach dem Mischen der ätherischen Lösungen erhaltene Ausscheidung wurde auch hier mit Wasser ausgewaschen und darauf aus Alkohol umkristallisiert. Es resultierten weiße, glänzende Kristalle, deren Schmelzpunkt bei 181° liegt; dieselben sind unlöslich in Äther; in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln sind sie dagegen löslich.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N	11,67	11,90 %.

Freiburg, den 15. März 1905.

Über p-Äthylphenylhydrazin, Pikryl- und o-p-Dinitrophenyl-p-äthylphenylhydrazin und Derivate derselben;

von

C. Willgerodt und **Hans Harter.**

I. Darstellung des p-Äthylanilins und p-Äthylphenylhydrazins.

Das Ausgangsmaterial für diese Arbeit, das p-Äthylphenylhydrazin, wurde nach Vorschrift[1]) durch achtstündiges Erhitzen von Anilin, Chlorzink und Alkohol auf 280° in eisernen Röhren erhalten. Das entstehende Reaktionsgemisch ist in konz. Salzsäure zu lösen und die Base mit Ammoniak auszufällen. Beim Destillieren des auf diese Weise gewonnenen Öles, wurde das zwischen 210°—230° übergehende Destillat für sich aufgefangen und nach der Methode von Emil Fischer

[1]) Ber. 15, 1642; Ann. Chem. 327, 286.

zur Darstellung des p-Äthylphenylhydrazins verwendet, indem je 60 g p-Äthylanilin in einem Filtrierstutzen mit 125 ccm konz. Salzsäure übergossen und nach der Abkühlung auf -10^0 mit festem Natriumnitrit, das in kleinen Teilen einzutragen ist, diazotiert wurden.

Die Temperatur des Gemisches darf bei dieser Arbeit nicht über 0^0 steigen. Nach beendigter Reaktion, die an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier erkannt wird, ist in die Lösung der Diazoverbindung eine frisch bereitete, auf 7^0 abgekühlte Natriumsulfitlösung (auf 1 Mol. des Amins sind 2,5 Mol. Natriumsulfit zu berechnen) einzutragen; es entsteht dabei sofort ein dicker, orangefarbiger Niederschlag von p-äthyldiazobenzolsaurem Natrium, $C_2H_5.C_6H_4.N_2.O.SO_2Na$.

Um dasselbe zu reduzieren, wird die gesamte Reaktionsmasse bis zur vollständigen Lösung auf einem Wasserbade erwärmt, mit 90 ccm Eisessig angesäuert und so lange in kleinen Teilen Zinkstaub eingetragen, bis die orangegelbe Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist. Nach dem Erkalten saugt man das ausgefallene p-äthylphenylhydrazinsulfonsaure Natrium, $H_5C_2.C_6H_4.NH.NH.O.SO_2Na$, ab, übergießt dasselbe mit Wasser, löst es durch Einleiten von Dampf auf und saugt die Flüssigkeit schnell vom ungelösten Zink ab. Das Filtrat läßt man, ohne auf die sofort beginnende Kristallisation Rücksicht zu nehmen, ein wenig erkalten und versetzt es mit Salzsäure. Das sich bildende salzsaure Hydrazin wird in Form eines weißen Niederschlages ausgeschieden. Da dasselbe ziemlich unbeständig ist, so ist es nicht ratsam, größere Mengen davon für den späteren Gebrauch darzustellen. Das Hydrazin gewinnt man aus dem salzsauren Salz dadurch, daß man dessen Lösung mit verdünntem Ammoniak versetzt und in einer Kältemischung aufbewahrt; die Base scheidet sich alsdann in schönen, glänzenden Blättchen aus, die sich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol lösen; sie ist sehr unbeständig und selbst ihre Salze sind nur einige Zeit haltbar.

II. Salze des p-Äthylphenylhydrazins.

1. Salzsaures Salz, $H_5C_2.C_6H_4.NH.NH_2$, HCl.

Wie bereits oben angegeben ist, fällt dieses Salz aus, wenn man eine konz. Lösung von p-äthylphenylhydrazinsulfon-

saurem Natrium mit $^2/_3$ seines Volumens konz. Salzsäure versetzt. Aus Wasser umkristallisiert, stellt es weiße Blättchen dar, die bei 200° schmelzen; in Wasser und Eisessig ist es löslich, in Äther unlöslich.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	20,34	20,29 %.

2. Platindoppelsalz, $(C_6H_4.C_2H_5.NH.NH_2)_2$, $PtCl_6H_2$.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Hydrazins Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt ein rötliches Pulver aus, das mit Wasser ausgewaschen und für die Analyse getrocknet wurde.

	Berechnet für $C_{16}H_{26}N_4PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	28,59	28,63 %.

3. Schwefelsaures Salz, $C_6H_4.C_2H_5.NH.NH_2$, SO_4H_2,

bildet sich beim Auflösen des Hydrazins in verdünnter Schwefelsäure. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird das Salz in rötlichweißen Blättchen vom Schmelzp. 180° gewonnen.

	Berechnet auf $C_8H_{14}N_2SO_4$:	Gefunden:
SO_4	41,02	41,04 %.

4. Pikrinsaures Salz, $C_8H_{12}N_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Durch Kochen des Hydrazins mit der berechneten Menge Pikrinsäure in wäßriger Lösung wird es unter Salzbildung aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Pikrat in schönen, gelben Nadeln, die bei 122° schmelzen, aus.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_5O_7$:	Gefunden:
C	46,02	45,73 %
H	4,38	4,60 „.

III. p-Äthylphenylhydrazone.

1. Benzaldehyd-p-äthylphenylhydrazon, $H_5C_2.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_5$.

Zu diesem Hydrazon gelangt man, wenn man Lösungen berechneter Mengen von p-Äthylphenylhydrazin und Benzaldehyd in Eisessig vereinigt. Aus dem Reaktionsgemisch fällt dann ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 78° schmilzt.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	80,35	80,13 %
H	7,1	6,86 „.

2. Toluylaldehyd-p-äthylphenylhydrazon, $H_5C_2.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_4.CH_3$.

Molekulare Mengen von p-Toluylaldehyd und p-Äthylphenylhydrazin in Eisessig gelöst und einige Zeit erhitzt, setzen sich gegenseitig um und liefern das obige Hydrazon, das sich zunächst in Form eines Öles abscheidet, welches aber allmählich erstarrt, wenn es durch eine Kältemischung gekühlt wird. Nach dem Reinigen erhält man das Hydrazon in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 175°.

	Berechnet auf $C_{15}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	80,67	81,10 %
H	7,56	7,65 „.

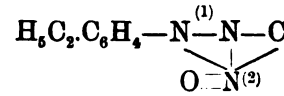
IV. Pikryl-p-äthylphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. Pikryl-p-äthylphenylhydrazin, $H_5C_2.C_6H_4.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$,

kann nicht, wie das in analogen Fällen möglich ist, aus dem salzsauren p-Äthylphenylhydrazin dargestellt worden, weil dieses Salz in Alkohol unlöslich ist. Werden aber je 1,9 g Pikrylchlorid (1 Mol.) und 1,04 g p-Äthylphenylhydrazin durch Erwärmen in Alkohol gelöst und die Lösungen unter Umschütteln vereinigt, so tritt unter Umsetzung der Verbindungen sofort eine tief dunkelrote Färbung der Lösung auf. Beim Erkalten scheidet sich aus derselben eine rote, schwammige Masse ab, von der — um einer Reduktion durch das Lösungsmittel vorzubeugen — die alkoholische Mutterlauge sofort abzufiltrieren ist. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gewinnt man das Pikryl-p-äthylphenylhydrazin in feinen, roten Nadeln, die bei 145° schmelzen; dasselbe ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol usw., unlöslich in Wasser und Ligroïn.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_6O_6$:	Gefunden:
N	20,01	19,16 %.

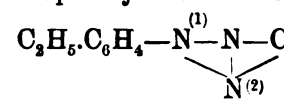
2. Dinitrophenylenaznitroso-p-äthylbenzol,



Kocht man Pikryl-p-äthylphenylhydrazin nur eine Stunde lang mit Eisessig, so hat sich, wie man aus der Veränderung der Farbe der Lösung ersehen kann, die beabsichtigte Wasserabspaltung aus der Verbindung vollzogen. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich die Aznitrosoverbindung in Form goldgelber Blättchen aus. Der Rest dieser Verbindung, der im Filtrat noch in Lösung geblieben ist, wird mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Die so entstehenden goldgelben Blättchen zeigen einen Zersetzungspunkt von 200°, sie sind löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther usw.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_5$:	Gefunden:
C	51,06	51,21 %
H	3,34	3,74 „ .

3. Dinitrophenylenazimido-p-äthylbenzol,



1. Zur Darstellung dieses Azimides wurden zunächst je 4 g (1 Mol.) des Pikryl-p-äthylphenylhydrazins mit 3,9 g (2 Mol.) Jodkalium und Eisessig ca. 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurde die erkaltete, durch Jod dunkelbraun gefärbte Lösung mit Wasser versetzt und das ausfallende gelbe, kristalinisch erscheinende Pulver aus Eisessig umkristallisiert, wobei schöne, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 140° erhalten wurden.

2. Die Azimidoverbindung kann aber auch in der Weise dargestellt werden, daß man das Pikryl-p-äthylphenylhydrazin eine längere Zeit mit Alkohol am Rückflußkühler kocht, oder mit Alkohol in Röhren einschmilzt und 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. In beiden Fällen geht der Alkohol durch die Sauerstoffabgabe der Aznitrosogruppe zum Teil in Aldehyd über.

Das Erhitzen in Röhren ist dem Kochen am Rückflußkühler vorzuziehen, denn bei der Untersuchung der Körper, die durch 4—5 stündiges Kochen erhalten worden waren, wurde festgestellt, daß sich die Umsetzung durchaus noch nicht vollständig vollzogen hatte.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_4$:	Gefunden:
N	22,36	22,35 %.

4. s-Trinitro-p-äthylazobenzol, $H_5C_2.C_6H_4.N_2^{(1)}.C_6H_2(NO_2)_3^{(2,4,6)}$.

Werden einige Gramm Pikryl-p-äthylphenylhydrazin in einem Kölbchen mit Eisessig übergossen und darauf mit einem Überschuß von Chromsäure versetzt und einige Tage sich selbst überlassen, so wird das Hydrazin durch Oxydation fast vollständig in die Azoverbindung übergeführt. Nach dem Abfiltrieren des noch vorhandenen festen Rückstandes ist das Filtrat mit viel Wasser zu versetzen, der entstehende rotbraune Niederschlag abzufiltrieren und nach dem Auswaschen mit Wasser aus Eisessig umzukristallisieren. Das s-Trinitro-p-äthylazobenzol kristallisiert in schönen, goldgelben Blättchen, die bei 192° schmelzen. In Alkohol und Äther ist es schwer, in Chloroform, Eisessig und Benzol dagegen leicht löslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_5O_6$:	Gefunden:
N	20,28	20,07 %.

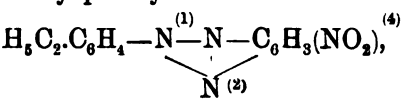
V. o-p-Dinitrophenyl-p-äthylphenylhydrazin und Derivate desselben.

1. o-p-Dinitrophenyl-p-äthylphenylhydrazin, $H_5C_2.C_6H_4.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

Läßt man o-p-Dinitrochlorbenzol, gelöst in Alkohol, auf eine alkoholische Lösung des p-Äthylphenylhydrazins einwirken, so findet, wie aus der roten Farbe des Lösungsgemisches, sowie aus der Bildung von salzsaurem Äthylphenylhydrazin ersehen werden kann, eine Vereinigung der gegebenen Verbindungen statt. Dennoch konnte bis jetzt das o-p-Dinitrophenyl-p-äthylphenylhydrazin selbst in keiner Weise rein erhalten werden. Oft hinterbleibt beim Verdunsten des Alkohols

des Reaktionsgemisches eine schwarze, schmierige Masse zurück, die niemals zur Kristallisation gebracht werden konnte.

2. p-Äthylphenylazimidonitrobenzol,

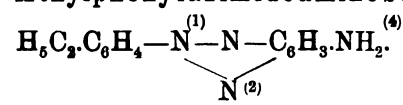


wurde durch Kochen von p-Äthylphenylhydrazin (2 Mol.) und Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) am Rückflußkühler erhalten. Selbstverständlich mußte sich zuerst das Dinitrophenyläthylphenylhydrazin bilden und dieses dann in das Azimid übergehen. Wurde die alkoholische Lösung nach halbstündigem Kochen in einer Kältemischung abgekühlt, so schied sich ein hellrotes Produkt ab, das durch Umkristallisieren aus Alkohol in Form hellroter, bei 125° schmelzender Blättchen erhalten wird. Wenngleich die Azimidoverbindungen meist von gelber Farbe sind und die rote Farbe der erhaltenen Substanz darauf hindeutete, daß in derselben das gesuchte Hydrazin vorliegen könne, sprachen doch die Reaktionen des Körpers und die damit ausgeführte Analyse dafür, daß in demselben das p-Äthylphenylazimidonitrobenzol vorliegt.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2$:	Gefunden:
N	20,89	21,25 %.

Das Hydrazin mit dem Molekulargewicht 302 enthält 18,54 % N.

3a) p-Äthylphenylazimidoaminobenzol,



Das Verfahren, das Nitroazimidoprodukt in die Aminoverbindung überzuführen, ist das folgende: 2 g des p-Äthylphenylazimidonitrobenzols (10 Mol.) werden mit 4,7 g Zinnchlorür (3 Mol.), 250 ccm Alkohol und einem Überschuß von konz. Salzsäure versetzt und darauf 25 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen ist das gesamte Reaktionsgemisch so lange mit verdünnter Natronlauge und Wasser zu behandeln, bis die bräunlichgelbe Farbe der Lösung

Lösung konzentrierte Schwefelsäure zugegossen, von der halb so viel oder auch weniger genommen wurde, als das Glycerin wog. Dieses Gemisch wurde in einem Kolben mit einer geringen Menge Kalk der Destillation unterworfen. Nachdem der größte Teil der Flüssigkeit übergegangen war, wurde die Destillation unterbrochen, der Rest mit Wasser verdünnt und von neuem destilliert, beinahe bis zur Trockne. Beide Destillate wurden gesondert aufgefangen, mit Pottasche bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, durch ein nasses Filter von dem in ihnen schwimmenden Öl abfiltriert und mehrmals mit Äther extrahiert. Falls das zweite Destillat bei der Ätherextrahierung noch eine namhafte Menge des Produktes gab, so wurde der Rest der zweiten Destillation nochmals mit Wasser verdünnt und wieder der Destillation unterworfen. Die weitere Verarbeitung dieses Destillates geschah auf dieselbe Weise wie bei den ersten zweien. Beim Extrahieren mit Äther ist es sehr nützlich, zu Ende dieses Verfahrens große Mengen Pottasche den Destillaten beizufügen, da dies die Extraktion des Reaktionsproduktes sehr erleichtert. Nach Verjagen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unterworfen.

Alkoholoxyd aus der Dihydroxylverbindung des Allylmethyläthylcarbinols;

von

A. Boening.

Die Destillation des genannten Glycerins mit Schwefelsäure wurde in verschiedener Weise vorgenommen, um die Bedingungen festzustellen, bei denen die beste Ausbeute des Alkoholoxydes erhalten wird. Bei einem Versuche wurden 14 g Glycerin mit 140 g Wasser und 5 g Schwefelsäure destilliert, bei einem zweiten 10 g Glycerin mit 200 g Wasser und 10 g Schwefelsäure, und beim dritten Versuche 10 g Glycerin mit 200 g Wasser und 20 g Schwefelsäure.

Beim ersten Versuche wurden 7 g des mit Äther extrahierten Produktes erhalten, im zweiten und im dritten Versuche

wurden gegen 4 g desselben Produktes erhalten. Daraus sehen wir, daß die Destillation des Glycerins mit größeren Mengen von Schwefelsäure ungünstig auf die Ausbeute des Produktes einwirkt. Die gesamte Menge des Produktes der beschriebenen Versuche (15 g) gab bei der fraktionierten Destillation 8 g einer Fraktion vom Siedep. 201°—203°, beim Eintauchen des Thermometers in die Dämpfe bis 100°, der äußeren Temperatur von 50° und beim Luftdruck von 758 mm bei 0°. Folglich wurden im ganzen aus allen drei Versuchen ca. 27 % der theoretischen Menge des Alkoholoxydes erhalten. Die Analyse dieser Fraktion gab mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

I. 0,1030 g des Produktes gaben 0,2440 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.
II. 0,1635 g des Produktes gaben 0,3870 g CO_2 und 0,1570 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	64,61	64,60	64,55 %
H	10,77	10,84	10,80 „.

Bei Bestimmung des spez. Gew. des Alkoholoxydes wurden folgende Resultate erhalten:

Gewicht des	Wassers	bei 0°	2,6090 g
„ „	„	„ 20°	2,6065 g
„ „	Alkoholoxydes	„ 0°	2,6110 g
„ „	„	„ 20°	2,5745 g.

Spez. Gew. des Alkoholoxydes:

Bei 0°	bez. auf Wasser	bei 0°	1,00076 g
„ 20°	„ „	„ 0°	0,98677 g
„ 20°	„ „	„ 20°	0,98772 g.

Das Alkoholoxyd aus der Dihydroxylverbindung des Allylmethylpropylkarbinols;

von

A. Boening.

Zur Darstellung des Alkoholoxydes aus genanntem Glycerin wurden zuerst 25 g Glycerin mit 300 g Wasser und 10 g Schwefelsäure überdestilliert. Beim Extrahieren des Produktes mit Äther ergaben sich nach der Fraktionierung 5 g

Alkoholoxyd vom Siedep. 216°—218°, also 22,5 % der theoretischen Ausbeute. Da bei diesem vorläufigen Versuche nicht vollständig wasserfreies und reines Glycerin zur Reaktion verwendet war, wurde ein neuer Versuch angestellt, wobei 15 g reinen Glycerins mit 150 g Wasser und 8 g Schwefelsäure überdestilliert wurden. Beim Fraktionieren des hier gewonnenen Produktes wurden 5 g Alkoholoxyd erhalten vom Siedep. 217°—219° (beim Eintauchen des Thermometers in den Dämpfen bis zu 110°, der äußeren Temperatur 42° und bei 756,3 mm Luftdruck bei 0°); außer dieser Fraktion wurden hier noch ca. 3 g einer zweiten erhalten vom Siedep. 210° bis 217°. Folglich wurden bei diesem Versuche ca. 37,5 % der berechneten Menge reinen Alkoholoxyds vom Siedepunkt 217° bis 219° erhalten.

Die Analyse dieser Fraktion gab folgende Resultate, vollständig entsprechend der Zusammensetzung des gesuchten Alkoholoxydes:

I. 0,1885 g des Produktes gaben 0,4595 g CO_2 und 0,1895 g H_2O.
II. 0,1640 g des Produktes gaben 0,3995 g CO_2 und 0,1655 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	66,66	66,48	66,43 %
H	11,11	11,17	11,21 „.

Bei der Bestimmung des spez. Gew. des Alkoholoxydes ergaben sich folgende Resultate:

Gewicht des	Wassers	bei 0°	2,6080 g	
„ „	„	„ 20°	2,6065 g	
„ „	Alkoholoxydes	„ 0°	2,5937 g	
„ „	„	„ 20°	2,5560 g.	
Spez. Gew. des	Alkoholoxydes	bei 0°	bez. auf Wasser bei 0°	0,99413 g
„ „ „	„	„ 20°	„ „ „ „ 0°	0,97968 g
„ „ „	„	„ 20°	„ „ „ „ 20°	0,98062 g.

Alkoholoxyd aus der Dihydroxylverbindung des Allylmethylnormalbutylcarbinols;

von

D. Wagner und V. Ljwoff.

Einige Versuche der Bereitung dieses Alkoholoxydes zeigten, daß man die beste Ausbeute dann erzielte, wenn man

Glycerin mit einer kleineren Menge Schwefelsäure, als das zur Reaktion angewandte Glycerin verbraucht, überdestillierte. Unter Einhaltung dieser Bedingungen wurden überdestilliert zweimal je 15 g Glycerin, verdünnt mit 150 g Wasser und mit 8 g Schwefelsäure angesäuert. Aus beiden Versuchen wurden 9 g des Ausschüttelungsproduktes erhalten, welches nach der Fraktionierung 8 g Alkoholoxyd ergab, mit dem Siedep. 230° bis 235°, d. h. also 30 % der theoretischen Menge. Bei der Analyse dieser Fraktion resultierten folgende Daten:

1. 0,1420 g des Produktes gaben 0,3575 g CO_2 und 0,1510 g H_2O.
2. 0,1105 g des Produktes gaben 0,2775 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{18}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	68,35	68,66	68,48 %
H	11,39	11,81	11,86 „.

Da die Resultate dieser Analyse zeigten, daß das erhaltene Alkoholoxyd nicht genügend gleichartig war, so wurde es einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen. Bei dieser wurde gesondert aufgefangen die Portion des Alkoholoxydes vom Siedep. 230°—232° (beim Eintauchen des Thermometers in den Dämpfen bis zu 100°, der äußeren Temperatur 75° und bei 742,9 mm Luftdruck bei 0°). Die Menge dieser Fraktion betrug 5,5 g, ca. 20 % der theoretischen. Die Analyse ergab schon vollständig mit der Theorie übereinstimmende Resultate:

0,1740 g des Produktes gaben 0,4355 g CO_2 und 0,1815 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{18}O_2$:	Gefunden:
C	68,35	68,26 %
H	11,39	11,59 „.

Bei der Bestimmung des spez. Gew. des Alkoholoxydes ergaben sich folgende Resultate:

Gewicht des	Wassers	bei 0°	2,6090 g
„ „	„	„ 20°	2,6065 g
„ „	Alkoholoxydes	„ 0°	2,5392 g
„ „	„	„ 20°	2,5028 g.

Spez. Gew. des Alkoholoxydes:

Bei 0°	bez.	auf	Wasser	bei 0°	0,97324
„ 20°	„	„	„	„ 0°	0,95910
„ 20°	„	„	„	„ 20°	0,96002.

Alle beschriebenen Alkoholoxyde stellen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, die auch bei starker Abkühlung nicht kristallisieren, und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist.

Die Siedepunkte (mit Korrektion) der Alkoholoxyde und ihre spez. Gew. sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

		Siedep.		Spec. Gew. bei		
				$\Delta \frac{0^0}{0^0}$	$\Delta \frac{20^0}{0^0}$	$\Delta \frac{20^0}{20^0}$
Alkoholoxyd	$C_7H_{14}O_2$	204,5°		1,00076	0,98677	0,98772
			15,5°			
„	$C_8H_{16}O_2$	220,0°		0,99413	0,97963	0,98062
			14,8°			
„	$C_9H_{18}O_2$	234,8°		0,97324	0,95910	0,96002

Aus dieser Zusammenstellung sieht man, daß die Siedepunkte der Alkoholoxyde mit Erhöhung ihrer Molekulargewichte steigen, die spez. Gewichte jedoch umgekehrt sich veringern.

---

94. Das Verhalten einiger Salze der aus Ölsäure durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat dargestellten Dioxystearinsäure beim Erhitzen auf hohe Temperaturen;

von

N. und Al. Saytzeff.

Durch die gegenwärtige Untersuchung wollten wir die Frage beantworten: wie erfolgt die Abspaltung des Wassers auf Kosten der alkoholischen Hydroxyle der Dioxystearinsäure, wenn man diese Säure in Form ihrer Salze auf hohe Temperatur erhitzt.

Wenn man für die genannte Säure die Formel:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH.OH-CH.OH-(CH_2)_7-COOH$$

annimmt, so könnte man in diesem Fall entweder die Entstehung der Glycidsäure erwarten:

$$CH_3-(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH-CH}}-(CH_2)_7-COOH,$$

oder durch Umgruppierung der letzten Säure eine der Ketostearinsäuren:

$$CH_3-(CH_2)_7-CO-(CH_2)_8-COOH$$

oder

$$CH_3-(CH_2)_8-CO-(CH_2)_7-COOH.$$

Bei unseren Versuchen wurden drei Salze erhitzt: das Calcium-, Zink- und Natriumsalz.

Erhitzen des Calciumsalzes. Das aus 100 g Dioxystearinsäure gewonnene Calciumsalz wurde zuerst bei 120° getrocknet und dann im Luftbade bis 165°—170° 12 Stunden lang erhitzt. Unter diesen Bedingungen war das Salz zusammengeschmolzen und stark gebräunt. Nach Beendigung des Erhitzens wurde das geschmolzene Salz zu einem feinen Pulver verrieben, in ein Glasgefäß mit eingeschliffenem Stopfen gebracht, mit Wasser und Äther übergossen und bei starkem Schütteln mit Salzsäure zerlegt. Hierbei gingen die aus der Dioxystearinsäure sich bildenden Säuren in ätherische Lösung über, jedoch die beim Erhitzen unverändert gebliebene Dioxystearinsäure blieb beinahe vollständig in der wäßrigen Flüssigkeit in Form eines Niederschlages zurück.

Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen Säuren waren stark braun gefärbt; zu ihrer Reinigung wurden sie in Alkohol gelöst und unter Erwärmen mit Natriumcarbonat gesättigt. Das aus der alkoholischen Lösung auskristallisierte Natriumsalz, sowie die aus diesem Salz entstehenden freien Säuren waren schon weniger gefärbt. — Um die weitere Reinigung der erhaltenen Säuren zu erzielen, wurde sie aus der ätherischen Lösung umkristallisiert und dann von neuem in alkoholischer Lösung in Natriumsalz übergeführt. Das so erhaltene Natriumsalz war schon vollständig farblos und kristallisierte in Form glänzender Blättchen. Bei Zerlegung dieses Salzes durch Schwefelsäure wurden 23 g Säure (ca. 24 % der theoretischen Ausbeute) erhalten, die bei 74°—76° schmilzt und bei 69° erstarrt. Die Verbrennung dieser Säure mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd gab folgende Resultate.

1. 0,1160 g der Säure gaben 0,3045 g CO_2 und 0,1215 g H_2O.
2. 0,1635 g der Säure gaben 0,4270 g CO_2 und 0,1685 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	72,48	71,59	71,22 %
H	11,41	11,64	11,45 „

Der etwas geringe Gehalt an Kohlenstoff gab Anlaß, nochmals die Säure zu reinigen. Dieses Mal wurde sie nochmals aus heißer alkoholischer Lösung umkristallisiert. Die hier erhaltene Säure schmolz bei 75°—76°, erstarrte bei 74°—73° und gab bei der Analyse gute Resultate:

1. 0,1265 g der Säure gaben 0,3345 g CO_2 und 0,1310 g H_2O.
2. 0,1255 g der Säure gaben 0,3320 g CO_2 und 0,1320 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	72,48	72,11	72,15 %
H	11,41	11,50	11,68 „.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes der Säure durch Titrierung mit Natronlauge wurden folgende Resultate erhalten.

0,2840 g der Säure erforderten zur Sättigung 0,03819 g NaOH, dem Molekulargewicht 297,5 entsprechend. Die Theorie verlangt 298.

Aus der erhaltenen Säure wurden durch Sättigung der alkoholischen Lösung mit Na_2CO_3 das Natriumsalz und durch Fällung seiner Lösung mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ das Baryum- und Silbersalz erhalten.

Das Natriumsalz, wie schon oben erwähnt, kristallisierte aus der alkoholischen Lösung in Form glänzender Blättchen. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Bestimmung des Natriums folgendes Resultat.

0,8910 g des Salzes gaben 0,1970 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $NaC_{18}H_{33}O_3$:	Gefunden:
Na	7,18	7,16 %.

Das Baryumsalz, bei 100° getrocknet, gab folgendes Resultat.

0,8520 g des Salzes gaben 0,2700 $BaSO_4$.

	Berechnet für $\{C_{18}H_{33}O\}_2Ba$:	Gefunden:
Ba	18,74	18,74 %.

Das Silbersalz, im Exsikkator getrocknet, gab folgendes Resultat.

0,6790 g des Salzes gaben 0,1780 g Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	26,66	26,22 %.

Um die Frage zu lösen, ob die Säure eine Glycidsäure oder eine Ketosäure sei, wandten wir uns zur Untersuchung ihres Verhaltens gegen Hydroxylamin.

Bei diesem Versuche wurden 4,5 g der Säure, 1,1 g des salzsauren Hydroxylamins und 2 g NaOH angewandt (entsprechend 1 Mol. der Säure, 1 Mol. NH_4OCl und 3 Mol. NaOH). Die alkoholische Lösung dieses Gemisches wurde während einiger Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und durch Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde eine dicke Flüssigkeit erhalten, die nach längerem Aufbewahren im Exsikkator kristallisierte. Bei der Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode Dumas gab das erhaltene Produkt folgendes Resultat.

0,1930 g der Substanz gaben 8,1 ccm Stickstoff, bei 24,5° und 755,5 mm Druck bei 0°.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2{=}N.OH$:	Gefunden:
N	4,47	4,25 %.

Aus diesem Versuche ist nun ersichtlich, daß aus der gewonnenen Säure sich ein Ketoxim gebildet hat; folglich stellt sie eine Ketostearinsäure dar. Was ihre Struktur anbelangt, so muß man, nach ihrem Schmelzpunkt zu urteilen, annehmen, daß sie identisch ist mit der Säure von Baruch[1]), daß ihr also folgende Formel zukommt:

$$CH_3-(CH_2)_7-CO-(CH_2)_8-COOH.$$

Erhitzen des Zinksalzes. Das aus 31 g Dioxystearinsäure dargestellte Zinksalz wurde 7 Stunden lang im Luftbade auf 185° erhitzt. Zwischen 145°—150° fing das Salz an zu schmelzen und bei 165° wurden Bläschen bemerkbar. Nach dem Erhitzen wurde das Salz gepulvert und durch Kochen mit Salzsäure zerlegt, dabei wurden 29 g einer bei 52°—65° schmelzenden und bei 54°—50° erstarrenden Säure erhalten. Diese Säure erst aus Äther und dann aus Alkohol umkristallisiert, gab 15 g der Säure, die bei 70°—72° schmolz und bei 68°—65° erstarrte. Die weitere Reinigung der Säure wurde erst mittels des Natriumsalzes und dann durch wiederholtes Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säure aus Äther und Alkohol erzielt. Nach allen diesen Operationen wurden ca. 10 g der Säure erhalten, die bei 74°—76° schmolz und bei

[1]) Ber. 27, 172.

73°—72° erstarrte. Somit wurden 34,3 % der theoretischen Ausbeute bekommen. Die Analyse dieser Säure ergab folgendes Resultat.

0,1920 g der Säure gaben 0,5080 g CO_2 und 0,2015 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$:	Gefunden:
C	72,48	72,15 %
H	11,41	11,66 „.

Die erhaltene Säure wurde mit salzsaurem Hydroxylamin unter Beibehaltung derselben Bedingungen wie im obigen Falle bearbeitet, und dabei wurde, wie folgende Analyse zeigt, die Ketoximstearinsäure erhalten.

0,1200 g der Substanz gaben 0,3025 g CO_2 und 0,1210 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2{=}N.OH$:	Gefunden:
C	69,01	68,83 %
H	11,18	11,20 „.

Somit wird durch Erhitzen des Zinksalzes der Dioxystearinsäure gleichfalls die Ketostearinsäure gebildet.

Erhitzen des Natriumsalzes. Das aus Dioxystearinsäure dargestellte Natriumsalz wurde auf 190°—210° erhitzt, gab aber dabei keine günstigen Resultate. Der größte Teil der Dioxystearinsäure erlitt unter diesen Bedingungen keine Veränderung, und der zerlegte Teil der Säure gab eine zu geringe Menge eines Produktes mit dem Schmelzpunkt der Ketostearinsäure.

Somit ist aus allen Versuchen ersichtlich, daß die beste Ausbeute an Ketostearinsäure beim Erhitzen des Zinksalzes der Dioxystearinsäure zu erhalten ist.

In der Absicht, die Ketostearinsäure unmittelbar aus der Dioxystearinsäure zu gewinnen, stellten wir einen Versuch an und erhitzten 10 g dieser Säure mit 1 g Chlorzink eine Stunde lang auf 140°. Nachdem wir das Produkt dieser Reaktion zuerst mit Wasser und Salzsäure gekocht hatten, wurde die ausgeschiedene Fettschicht, zur Zerlegung der gebildeten Anhydride der Säure, mit Kalihydrat verseift, die Kaliseife mit Schwefelsäure zerlegt und ausgeschiedene Fettsäure aus Äther umkristallisiert. — Bei dieser letzten Operation wurden in der ersten Kristallfraktion 3 g Dioxystearinsäure erhalten.

Die in der ätherischen Lösung gebliebene Säure wurde

ins Natriumsalz übergeführt, und dieses aus alkoholischer Lösung umkristallisiert. Das auf diese Weise gereinigte Natriumsalz gab bei der Zersetzung mit Schwefelsäure ca. 2 g der Säure, die bei 72°—73° schmolz und bei 68°—65° erstarrte.

Bei der Bearbeitung dieser Säure mit salzsaurem Hydroxylamin wurde wahrscheinlich die Ketoximstearinsäure erhalten, doch gab sie bei der Verbrennung nicht genügend befriedigende Resultate, was wohl auf die ungenügende Gleichartigkeit der untersuchten Säure zurückzuführen ist.

Demnächst haben wir die Absicht, diese letzte Reaktion und im allgemeinen auch das Verhalten der Salze der Dioxystearinsäure zu Chlorzink näher zu untersuchen.

---

95. Über die β-Äthylphenyläthylenmilchsäure;

von

Paul Michnowitsch.

Als Ausgangsmaterial diente der tertiäre ungesättigte Alkohol Allyläthylphenylcarbinol, welcher von A. Bogorodsky und J. Ljubarsky[1]) synthetisch dargestellt war. Bei der Untersuchung der Oxydation dieses Alkohols hatten die genannten Chemiker nur das entsprechende Glycerin dargestellt, weshalb ich auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff und unter seiner Anleitung die Untersuchung der Oxydationsreaktion des Allyläthylphenylcarbinols fortsetzte und dabei die β-Äthylphenyläthylenmilchsäure darstellte. Über die Gewinnung und die Eigenschaften dieser Säure sei Folgendes mitgeteilt.

Zuerst stellte ich mir die Aufgabe, eine günstigere Ausbeute bei der Darstellung des Carbinols zu erreichen. Dies gelang durch Ausführung der Synthese des Alkohols in Gegenwart von Äther. Zur Darstellung des Allyläthylphenylcarbinols wurden 100 g Äthylphenylketon, 250 g Jodallyl (auf 1 Mol. Keton 2 Mol. C_3H_5J) und wasserfreier Äther ($^1/_2$ Volum zu

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 44.

1 Vol. des Gemisches jener zwei Verbindungen) genommen. Dieses Gemisch wurde langsam durch einen Tropftrichter auf feinkörniges Zink gebracht, welches sich in einer Retorte befand und mit Eiswasser gekühlt war. Nachdem das Gemisch aufs Zink gegossen war, wurde der Inhalt der Retorte ca. 3 mal 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrt und von Zeit zu Zeit umgerührt, um das Zusammenballen der Reaktionsprodukte zu einer festen Masse zu verhüten. Dann wurde in die Retorte Wasser gegossen, und das Gemisch so lange der Destillation unterworfen, als noch Öltropfen mit dem Wasser übergingen. Die so erhaltene ölige Schicht wurde vom Wasser getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und fraktioniert. Die Fraktion von 35° bis 100° enthielt Äther im Gemisch mit Diallyl, die Fraktion 100°—215° war unbedeutend, die Fraktion 215°—230° enthielt hauptsächlich das unveränderte Äthylphenylketon, und endlich die Fraktion 230°—250° bestand wesentlich aus dem gesuchten Alkohol. Die Fraktion 215°—230° (50 g) wurde nochmals mit 125 g Jodallyl und Zink bearbeitet unter Beibehaltung derselben Verhältnisse, wie oben angeführt. Die in diesem Falle gesammelten Fraktionen wurden den entsprechenden Fraktionen der ersten Bereitung des Alkohols zugeteilt. Nach erneuter Fraktionierung wurden als endgültiges Resultat folgende Anteile erhalten:

Von 225°	bis 230°	. . . .	10 g
„ 230°	„ 237°	. . . .	30 g
„ 237°	„ 245°	. . . .	47 g
„ 245°	„ 250°	. . . .	4 g.

Da nach A. Bogorodsky und J. Ljubarsky das Allyläthylphenylcarbinol bei 238°—242° siedet, so ist anzunehmen, daß die Fraktion 237°—245° beinah den vollständig reinen Alkohol darstellt; folglich betrug die Ausbeute daran aus 100 g Keton 47 g Alkohol, d. h. ca. 36 % der berechneten Menge. Bei den Versuchen von Bogorodsky und Ljubarsky wurden von dem nicht reinen Alkohol, der bei 235°—248° destillierte, nur ca. 19 % der theoretischen Menge gewonnen.

Die Oxydation des Allyläthylphenylcarbinols wurde mit einer Menge Kaliumpermanganat ausgeführt, die nötig war, um eine Spaltung des Alkohols an Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung und somit die Bildung der β-Äthylphenyläthylenmilchsäure herbeizuführen. Deshalb wurden zur Reaktion auf 30 g Alkohol 72 g Kaliumpermanganat in 2 prozent. wäßrige Lösung genommen. Die letztere Lösung wurde allmählich zum Alkohol gegossen, welcher durch Eisstückchen gekühlt wurde. Nach der Oxydation wurde die wäßrige Lösung von den Oxydationsprodukten des Mangans abfiltriert, dieselben mit heißem Wasser nachgewaschen, die Filtrate gesammelt,

mit Schwefelsäure neutralisiert und auf ein geringes Volum eingedampft. Diese konzentrierte Lösung wurde wiederholt mit Äther extrahiert, um das bei der Reaktion gebildete Glycerin zu entfernen. Darauf wurde der Rückstand stark mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers von letzteren Ausschüttelungen wurde die kristallisierte Säure erhalten, welche nochmals aus Äther umkristallisiert wurde. Obgleich die auf diese Weise gereinigte Säure noch keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte — sie schmolz nämlich von 112° bis 120° —, so unterwarf ich sie doch der Analyse, um wenigstens ein annäherndes Bild über ihre Zusammensetzung zu erlangen.

1. 0,1340 g des Produkts gaben 0,3375 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.
2. 0,1895 g des Produkts gaben 0,4775 g CO_2 und 0,1335 g H_2O.

	Berechnet für $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$C.OH–$CH_2$COOH:	Gefunden: 1.	2.
C	68,04	68,90	68,72 %
H	7,21	7,86	7,82 „.

Aus diesen Resultaten der Analyse geht hervor, daß das erhaltene Produkt die gesuchte Säure ist; die nicht vollständige Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit der Theorie deutet auf eine Beimischung von Glycerin, welches bei der erwähnten Ausschüttelung nicht vollkommen entfernt war. Um die Säure von dieser möglichen Beimengung zu reinigen, wurde ihr Baryumsalz dargestellt, welches im trockenen Zustande einigemal mit Äther extrahiert wurde; es gab bei der Bestimmung des Baryums folgendes Resultat:

1. 0,2250 g des Salzes gaben 0.1010 g $BaSO_4$.
2. 0,4400 g des Salzes gaben 0,1955 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	26,19	26,39	26,12 %.

Aus diesem Salze wurde von neuem die freie Säure durch Zerlegung mit Salzsäure und Extrahierung mit Äther erhalten. Bei der Elementaranalyse gab sie jetzt vollständig mit der Theorie übereinstimmende Resultate:

1. 0,1695 g der Säure gaben 0,4220 g CO_2 und 0,1160 g H_2O.
2. 0,1065 g der Säure gaben 0,2655 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

	Berechnet für $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$C.OH–$CH_2$–COOH:	Gefunden: 1.	2.
C	68,04	67,89	67,99 %
H	7,21	7,63	7,45 „.

Die β-Äthylphenyläthylenmilchsäure in reinem Zustande schmilzt bei 118°—121°. Sie löst sich leicht in heißem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab. Gleichfalls ist sie leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei langsamem Verdunsten ihrer Ätherlösung scheidet sie sich

in ziemlich großen, hübsch ausgebildeten Kristallen ab, deren Form Hr. A. Lawsky, Priv.-Doz. unserer Universität, zu bestimmen die Freundlichkeit hatte:

„Die Kristalle der β-Äthylphenyläthylenmilchsäure sind nach zwei Typen gebildet, welche durch gegenseitige Übergangsstufen verbunden sind.

Erster Typus. Rechtwinklige, ziemlich dünne Tafeln, deren Seitengrenzen von allen vier Seiten nicht aus vier Kanten, perpendikulär zur Tafelfläche bestehen, sondern aus 8 Kanten, die paarweis jede Seite der Tafel zuspitzen. Diese Seitenkanten erscheinen oft in schwankender Kombination mit den vorherrschenden Kanten der Tafel, so daß in der Mitte des rechtwinkeligen Tafelfeldes sehr regelmäßige eingedrückte viereckige Pyramiden zu bemerken sind, welche mit dem gestörten Umriß der Tafel orientiert sind.

Zweiter Typus. Prismen von sechsseitigem Querschnitt, die eigentlich als dieselben Tafeln erscheinen, nur mehr in die Länge gezogen und kürzer in der Breite, deshalb verhältnismäßig dick. Die Kanten, die den vorherrschenden Kanten der Kristalle des ersten Typus entsprechen, sind hier beinahe gleichmäßig entwickelt mit den 4 Kanten der vorherigen Seitenbegrenzung, wodurch im Querschnitt eine annähernd sechseckige Fläche entsteht.

Die Kristalle wurden im parallelen und konvergenten polarisierten Lichte untersucht. Im ersten Falle lagen sie im Deckglase des Mikroskops auf allen 6 Kanten, die den Querschnitt des Prismas darstellen, wobei immer ein direktes Auslöschen bemerkbar war. Wenn die Prismaachse nach der Achse des Mikroskopes gerichtet wurde, wozu kleine Stücke von dem Prisma abgespalten werden mußten, so wurde ein Auslöschen bemerkbar, welches parallel den mehr entwickelten Seiten der sechseckigen Kontur war, d. h. parallel den vorherrschenden Kanten der Tafel. Im konvergenten polarisierten Lichte gab nicht eine einzige von den angeführten Orientierungen Interferenzfiguren. Alles dies läßt annehmen, daß die Kristalle zum rhombischen System gehören, und daß sich die optischen Achsen in der vorherrschenden Ebene der Tafel befinden, und der spitze Winkel zwischen ihnen zur langen, aber nicht zur kurzen Seite des rechtwinkligen Umrisses gewandt ist."

Außer dem oben erwähnten Baryumsalz wurden aus reiner Säure noch das Calcium- und das Silbersalz dargestellt.

Das Calciumsalz wurde bereitet durch Sättigung der wäßrigen Säurelösung mit Calciumkarbonat. Aus der konzentrierten Lösung schied sich das Salz beim Aufbewahren im Exsikkator als Kristallhaut aus, löslich in Äther. Nach dem Trocknen bei 100° gab das Salz bei der Calciumbestimmung folgendes Resultat:

0,1765 g des Salzes gaben 0,0565 g $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	9,39	9,41 %.

Das Silbersalz wurde durch Sättigung der wäßrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Silber erhalten. Bei der Abkühlung der heißen wäßrigen Lösung schied sich das Salz in feinen Kristallen ab, und ergab nach dem Trocknen im Exsikkator bei der Silberbestimmung folgende Resultate:

0,3960 g des Salzes gaben 0,1430 g Ag.

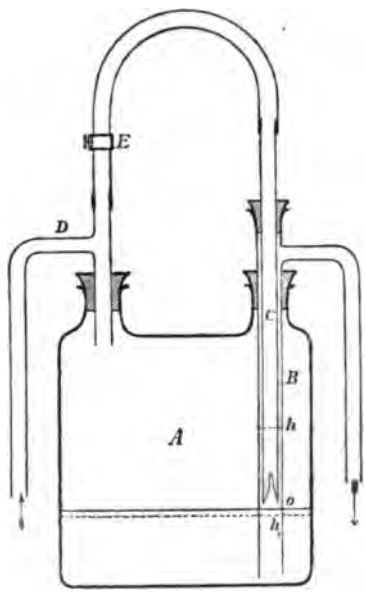
	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	35,88	36,11 %.

Ein einfacher Gasdruckregulator;

von

J. Marek.

Zur Zeit fehlt es an einem handlichen und billigen Gasdruckregulator, den man sich aus den im Laboratorium gewöhnlich vorhandenen Geräten leicht und schnell anfertigen kann, und der dennoch gut und sicher funktionirt.[1]) Aus der Fig. 1 ist die ganze Anordnung eines solchen Apparates ersichtlich.



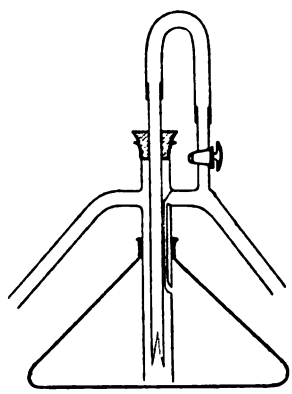
A ist eine Woulfsche Flasche mit 2 Hälsen (event. deren 3) und einem Durchmesser von etwa 20 cm. In einem Halse sitzt luftdicht ein T-Rohr *D*, in dem anderen Halse ist ein etwa 2 cm breites Rohr *B* befestigt, in welchem wieder mittels eines Kautschukstopfens eine engere, mit einem Schlitz oder einer seitlichen Öffnung versehene Röhre *C* festgehalten wird. Diese Röhre ist mittels eines Kautschukschlauches mit dem T-Rohr verbunden. *E* ist ein Hahn oder Schraubenquetschhahn zur Regulierung der Flammenhöhe des Brenners. Die Flasche wird einige Zentimeter hoch mit Wasser (event. mit verdünnter Schwefelsäure — etwa 1 : 2) beschickt. Flüssiges Paraffin (Paraffinöl) eignet sich zu diesem Zwecke nicht, weil es beim Durchleiten des Leuchtgases zu stark schäumt. — Damit in die Röhre *B* keine Blasen aufsteigen, gebe ich in dieselbe 2—3 Tropfen Paraffinöl (event. kann dazu auch ein anderes Öl oder dergl. benutzt werden); oder man überzieht die innere Fläche der Röhre *B* von unten bis etwa 2 cm über *h*, den höchsten Stand des Wassers in derselben, mit Paraffin.

Einen analogen Apparat könnte man zusammenstellen, wenn man statt der Woulfschen Flasche eine Bunsensche Filtrierflasche — mit oder ohne seitlichen Rohransatz —, oder ein Kulturglas nach Kowalski oder Gayon verwenden würde. Es versteht sich von selbst, daß die Röhre *B* in den

[1]) Der Pringsheimsche Regulator (Ann. Phys. u. Chem. **45**, 437; Ref. d. Chem. Centralbl. **1892**, I, 732) entspricht allen diesen Anforderungen nicht.

Hals der Flasche eingeschliffen oder an denselben angeschmolzen werden kann. — In Ermangelung solcher Flaschen kann man auch einen gewöhnlichen Rundkolben (von etwa 5 l Inhalt) verwenden. — Der Erzeuger von Glasapparaten könnte event. die in der folgenden Figur skizzierte Form dieses Apparates in den Handel bringen.

Einstellung und Funktionierung des Regulators. Man verbindet das Rohr D mit dem Gashahn und reguliert die Flamme des Brenners nur annähernd mittels des Hahnes E, dann taucht man die Röhre C so weit in das Wasser, daß das Gas durch dieses streicht, wonach man wieder mittels des Hahnes E die Flamme genau auf die gewünschte Höhe reguliert. — Beim Ansteigen oder beim Abfall des Gasdruckes in der Leitung soll in demselben Maße auch das Wasser in der Röhre B steigen, bezw. fallen, wodurch das aus der Röhre C austretende Gas eine dem höheren bezw. niedrigeren Gasdrucke gleich höhere bezw. niedrigere [1]) Wassersäule durchdringen muß, und infolge dessen bliebe die Höhe der Flamme konstant. Für gewöhnlich genügt es, wenn das Wasser in dem Gefäße A bei einem Gasdruck von 50 mm (Wassersäule) um etwa 0,5 mm fällt. Hier gilt nämlich folgende allgemeine Gleichung [2]):



$$R^2 . o h_1 = r^2 (o h_1 + o h),$$

in der R = Radius des Gefäßes A, r = Radius der Röhre B ist.

Setzen wir also für $r = 10$ mm, $o h_1 = 0{,}5$ mm und $o h_1 + o h = 50$ mm, so berechnet man nach der obigen Gleichung den Durchmesser des äußeren Gefäßes A zu 20 cm.

Aus der erwähnten Gleichung folgt auch:

$$o h_1 = \frac{r^2 (o h_1 + o h)}{R^2}.$$

Es wird also $o h_1$ dann kleiner sein (wenn r und $o h_1 + o h$ konstant ist), d. h. der Apparat wird desto genauer funktionieren, je größer der Radius (R) des Gefäßes A wird. [3])

Agram, 28. Januar 1905.

---

[1]) Vorausgesetzt, daß das Rohr C genügend tief in das Wasser getaucht wurde.

[2]) Wenn man die von den Röhren B und C verdrängten Wassermengen — die sich übrigens teilweise im kompensierenden Sinne beeinflussen — nicht berücksichtigt.

[3]) Die Anfertigung dieses Apparates wurde der Firma Lenoir und Forster (Wien) überlassen.

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen;

von

Hans Th. Bucherer.

3. Mitteilung.

Mitbearbeitet von **A. Stohmann.**

Darstellung der arylierten β-Naphtylamine und der ββ-Dinaphtylamine.

1. Allgemeiner Teil.

a) Versuche zur Darstellung arylierter aromatischer Amine.

In meiner zweiten Mitteilung[1]) habe ich auf S. 359 die Erweiterungen geschildert, deren die Sulfit-Reaktionen fähig sind, insofern als sie nicht nur für die Darstellung bezw. Umwandlung primärer, sondern auch mono- und dialkylierter Amine zur Anwendung gelangen können. Es lag nun nahe zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn man statt der aliphatischen die aromatischen Amine als Kondensationskomponenten in den Kreis der Sulfit-Methoden einbezieht. Es handelte sich m. a. W. darum festzustellen, ob z. B. das Schema $R.OH + H_2N.C_6H_5 + Sulfit \rightleftarrows R.O.SO_2Na + H_2N.C_6H_5 \rightleftarrows R.NH.C_6H_5 + H_2O + Sulfit$ in der Tat seine Verwirklichung finden würde oder nicht. Um diese Frage experimentell zu prüfen, wählte ich zwei Hydroxylverbindungen, die nach den bisherigen Erfahrungen als besonders reaktionsfähig anzusehen waren, sowohl gegen Bisulfit ($\longrightarrow R.O.SO_2Na$),

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 345—364.

als auch gegenüber Ammonsulfit + Ammoniak ($\longrightarrow$ $R.NH_2$), nämlich einerseits die 1,4-Naphtolsulfonsäure, anderseits das Resorcin. Im ersteren Falle gedachte ich zur Phenylnaphtylaminsulfonsäure, $C_6H_5.NH.C_{10}H_6.SO_3H$, im anderen zum m-oxy-Diphenylamin, $HO—C_6H_4.NH.C_6H_5$, ev. zum Diphenyl-m-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$, zu gelangen. Demgemäß erhitzte ich die 1,4-Naphtolsulfonsäure bezw. das Resorcin mit Bisulfit (mehr als 1 Mol.) + überschüssigem Anilin (mehr als 2 Mol.) erst auf dem Wasserbade, dann am Rückflußkühler. Das Ergebnis war in beiden Fällen durchaus negativ. Zwar bildeten sich in reichlichen Mengen die Schwefligsäure-Ester, $R.O.SO_2Na$, welche die Vorstufe zur Amidierung bilden; aber die erwarteten Aryl-Derivate selbst waren unter den innegehaltenen Bedingungen nicht entstanden. Ebenso vergeblich gestaltete sich der Versuch, die von Sulfit befreiten Schwefligsäure-Ester für sich allein[1]) mit Anilin zu kondensieren.

b) Unterschiedliches Verhalten der α- und β-Naphtylderivate.

Einen Fingerzeig gewährte nun aber ein inzwischen erschienenes Patent (D.P. 114974) der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, die sich auf Grund einer Mitteilung von R. Lepetit[2]) gleichzeitig mit der technischen Ausgestaltung der Sulfit-Reaktionen beschäftigt hatten. In dem erwähnten Patente ist beschrieben die Darstellung von β,β-Dinaphtylaminen aus β-Naphtylaminen und Bisulfit. Obwohl nähere Angaben über den Mechanismus dieser sich schon bei Wasserbadtemperatur abspielenden Reaktion in der Beschreibung nicht enthalten waren, so schien es mir auf Grund meiner früheren Untersuchungen über den Anteil der Schwefligsäure-Ester an den Amidierungen doch kaum einem Zweifel zu unterliegen, daß jene auch im vorliegenden Falle an dem Zustandekommen der Dinaphtylaminbildung wesentlich mitwirken.

Für den Reaktionsverlauf ergab sich dann etwa das Schema: I. $R.NH_2 + NaHSO_3 \longrightarrow R.O.SO_2Na + NH_3$,

[1]) Vgl. 1. Mitt., dies. Journ. [2] 69, 66.
[2]) Vgl. Veröff. ind. Ges. Mülh. 73, 326—328.

II. $R.O.SO_2Na + R.NH_2 \longrightarrow R.NH.R + NaHSO_3$,

wobei R den Rest

$$\beta\text{-}C_{10}H_7,\ \beta\text{-}C_{10}H_6.SO_3Na,\ \beta\text{-}C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$$

usw. bedeutet.

Das Wesentliche an dieser neuen Reaktion ist, wie man sieht, in der durch II zum Ausdruck gebrachten Phase enthalten, nämlich die Reaktionsfähigkeit der β-Naphtol-Schwefligsäure-Ester gegenüber β-Naphtylaminen. Die Probe auf die Richtigkeit meiner Vermutung, daß es sich hier um eine ganz allgemeine, auch auf die aromatischen Amine überhaupt ausdehnbare Reaktion handle, war leicht zu machen. β-Naphtylamin-6-sulfonsäure wurde in der gleichen Weise, wie oben bei der 1,4-Naphtolsulfonsäure und dem Resorcin angegeben, mit Bisulfit und Anilin auf etwa 100° erhitzt. Es währte nicht lange, bis durch die Ausscheidung von Phenyl-β-naphtylamin-6-sulfonsäure sich der Eintritt der erwarteten Reaktion zu erkennen gab. Alle diese Ergebnisse lassen einen bemerkenswerten, bei den bisherigen Untersuchungen noch nicht zu Tage getretenen Unterschied im Verhalten der Schwefligsäure-Ester der β-Reihe gegenüber denen der α- und der Benzol-Reihe erkennen. Eine ausreichende Erklärung für diese auffallende Erscheinung dürfte schwer sein. Man könnte geneigt sein, in Verschiedenheiten der Konstitution den Grund zu suchen. Hiergegen aber spricht m. E. die sonstige Übereinstimmung im chemischen Verhalten. Mir scheint im Gegenteil der vorliegende Fall im Hinblick auf die in letzter Zeit vielfach erörterte Frage nach der Konstitution gewisser, aus ungesättigten Verbindungen durch Anlagerung von Bisulfit entstandener Sulfonsäuren, ferner der Aldehydbisulfite, der Hydrosulfite und ihrer Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen usw. von Bedeutung zu sein, da er zeigt, daß Verbindungen, die eine weitgehende Übereinstimmung in der Konstitution aufweisen, nicht in allen Punkten die gleiche Reaktionsfähigkeit aufzuweisen brauchen. Auf diesen Gegenstand, den ich bei Gelegenheit der bevorstehenden Veröffentlichung einer in Gemeinschaft mit A. Schwalbe ausgeführten Untersuchung zu erörtern gedenke, will ich an dieser Stelle nicht näher eingehen. Hinweisen möchte ich in diesem Zu-

sammenhang nur noch auf die schon früher[1]) mitgeteilte, ebenso überraschende Tatsache, daß die Sulfongruppen in 2- oder 3-Stellung zum α-Hydroxyl bezw. -Amid und in 4-Stellung zum β-Hydroxyl bezw. -Amid die Sulfitreaktionen nahezu vollkommen zu hemmen vermögen, sodaß z. B. die Naphtolsulfonsäuren 1,2 und 1,3 durch Sulfite nicht verändert werden, während die Naphtolsulfonsäure 1,4, wie schon mehrfach erwähnt, außerordentlich reaktionsfähig ist.

c) Gleichwertigkeit der β-Naphtol- und der β-Naphtylaminderivate bei der Darstellung der arylierten β-Naphtylamine und der ββ-Dinaphtylamine.

Aus dem oben angeführten Versuch betreffend die Darstellung der Phenyl-β-naphtylaminsulfonsäure aus β-Naphtylaminsulfonsäure + Anilin + Bisulfit geht hervor, daß die Einwirkung der Reaktionskomponenten auf einander sich so gestaltet, daß zunächst aus β-Naphtylaminsulfonsäure und Bisulfit der Schwefligsäure-Ester der 2,6-Naphtolsulfonsäure entsteht, und daß dieser Ester dann sofort unter dem Einfluß des Anilins in die Phenyl-β-naphtylaminsulfonsäure übergeht, gemäß den Gleichungen:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\end{cases} + NaHSO_3 = C_{10}H_6\begin{cases}O.SO_2Na\\SO_3Na\end{cases} + NH_3$$

und

$$C_{10}H_6\begin{cases}O.SO_2Na\\SO_3Na\end{cases} + H_2N.C_6H_5 = C_{10}H_6\begin{cases}NH.C_6H_5\\SO_3Na\end{cases} + NaHSO_3.$$

Ist diese Annahme über den Reaktionsverlauf richtig, so muß es für die Entstehung der Phenylnaphtylaminsulfonsäure gleichgültig sein, ob man von der β-Naphtylamin- oder der β-Naphtolsulfonsäure ausgeht, da auch im letzteren Falle, also bei Anwendung der Komponenten β-Naphtolsulfonsäure, Anilin + Bisulfit, die Bedingungen für die Entstehung des β-Naphtolsulfonsäure-Schwefligsäure-Esters gegeben sind. Durch den Versuch konnten die auf dem Wege der Spekulation gemachten Annahmen als richtig erwiesen werden. Beim Ersatz der Naphtylamin- durch die Naphtolsulfonsäure führte die Reaktion

[1]) Vgl. die 1. Mitt., dies. Journ. [2] 69, 78.

in gleicher Weise zur Phenylnaphtylaminsulfonsäure. Zu dem oben angeführten Paar allgemeiner Reaktionsgleichungen gesellt sich also ein zweites, mit der gleichen Bedeutung von R, nämlich: $R.OH + NaHSO_3 \longrightarrow R.O.SO_2Na$ und $R.O.SO_2Na + H_2N.R_1 \longrightarrow R.NH.R_1$. Es liegt auf der Hand, daß die zweite Art der Darstellung von Aryl-β-naphtylaminen besonders für technische Zwecke einen nicht unwesentlichen Vorteil in sich schließt, da bekanntlich die β-Naphtylamine ($R.NH_2$) in der Regel erst durch den Prozeß der Amidierung aus den β-Naphtolen (R.OH) gewonnen werden müssen. Es würde daher einen Umweg bedeuten, aus den β-Naphtolen zunächst die β-Naphtylamine und aus diesen alsdann die Aryl-β-naphtylamine darzustellen, wenn das gleiche Ziel sich unmittelbar von den β-Naphtolen aus erreichen läßt. Zwar scheinen die Ausbeuten unter sonst gleichen Bedingungen bei Verwendung von β-Naphtylaminen in der Regel etwas besser zu sein; doch läßt sich, wie nachstehend noch gezeigt werden wird, durch angemessene Ausgestaltung der Reaktionsbedingungen dieser Nachteil mit Leichtigkeit beseitigen. Diese Erkenntnis gab die Anregung zu weiteren Versuchen, auch die Dinaphtylamine auf einem etwas direkteren Wege zu gewinnen, als ihn das oben erwähnte D. P. 114974 beschreibt. Es handelte sich also darum, ausgehend von einem β-Naphtolderivat, die Reaktion so zu leiten, daß in einer einzigen Operation das gewünschte Endprodukt entstand, z. B. aus 2,6-Naphtolsulfonsäure unmittelbar die β,β-Dinaphtylamin-6,6-disulfonsäure. Der Verwirklichung einer solchen Absicht stellen sich nun bei näherer Betrachtung gewisse Schwierigkeiten entgegen. Auf der einen Seite entstehen, wie ich in der 1. Mitteilung darlegte, aus β-Naphtolen durch die Einwirkung von Sulfiten in Gegenwart von Ammoniak β-Naphtylamine, auf der anderen Seite wirkt Bisulfit allein lediglich esterifizierend. Durch besondere Gestaltung der Arbeitsbedingungen ist es mir gelungen, beide Klippen zu vermeiden und die Bildung der gewünschten Dinaphtylamine zur Hauptreaktion zu machen. Das Verfahren besteht darin, daß man neutrales Ammonsulfit auf die β-Naphtole einwirken läßt, z. B. in folgender Weise[1]): 1 Mol.

[1]) Das Verfahren wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter B. 27649 am 11. Sept. 1900 zu Patent angemeldet. Aus

2,6-Naphtolsulfonsäure wird mit etwa $1^1/_2$ Mol. Ammonsulfit, $(NH_4)_2SO_3$, (in Form einer etwa 40 prozent. wäßrigen Lösung) so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Zunahme an β,β-Dinaphtylamindisulfonsäure nicht mehr zu erkennen ist. Alsdann wird das Reaktionsgemisch mit Natronlauge übersättigt, das überschüssige Ammoniak abgetrieben und aus der nicht zu konzentrierten Lösung das Natriumsalz der Disulfonsäure, event. unter Zusatz von Kochsalz, ausgeschieden. Falls es durch unveränderte Naphtolsulfonsäure verunreinigt sein sollte, läßt es sich durch Umkristallisieren leicht davon befreien.

Es dürfte nicht leicht sein, über den Mechanismus der hier geschilderten Reaktion und die einzelnen Phasen, die sie durchläuft, etwas Bestimmtes auszusagen. Daß die Schwefligsäure-Ester auch im vorliegenden Falle beim Zustandekommen der Dinaphtylaminbildung eine große Rolle spielen, steht wohl außer allem Zweifel. Ob aber unter den genannten Bedingungen die sämtlichen durch das Schema: I. $R.OH + (NH_4)_2SO_3 \longrightarrow R.O.SO_2NH_4 + NH_4.OH$, II. $R.O.SO_2NH_4 + NH_3 \longrightarrow R.NH_2 + NH_4HSO_3$, III. $R.O.SO_2NH_4 + R.NH_2 \longrightarrow R.NH.R + NH_4HSO_3$ angedeuteten Reaktionen nach einander verlaufen, oder ob bei der Entstehung der Dinaphtylamine auch noch andere Reaktionen in Betracht zu ziehen sind, muß vorläufig dahin gestellt bleiben; obwohl die neben dem Hauptprodukt sich vorfindenden β-Naphtylamine ($R.NH_2$) einerseits und die β-Naphtol-Schwefligsäure-Ester ($R.O.SO_2NH_4$) andererseits zu Gunsten der ersteren Annahme zu sprechen scheinen.

II. Spezieller Teil.

a) Die Vorzüge der neuen Methode und ihre Besonderheiten in theoretischer Hinsicht.

Ich habe in neuerer Zeit begonnen, zunächst in Gemeinschaft mit A. Stohmann, das in den obigen Darlegungen

---

mir nicht bekannten Gründen ist das Patent nicht erteilt, bezw. die Anmeldung zurückgezogen worden.

geschilderte Verfahren zur Darstellung arylierter β-Naphtylamine eingehender zu bearbeiten, um gleichzeitig auch durch analytische Untersuchungen und durch den Vergleich mit schon bekannten Verbindungen die Annahmen über den Reaktionsverlauf und die Konstitution der erhaltenen Produkte auf ihre Zulässigkeit zu prüfen. Die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung sind zum Teil bereits von uns veröffentlicht[1]) worden. Ich werde des öfteren auf diese ältere Mitteilung Bezug zu nehmen haben. Es finden sich in ihr auch eine Reihe von Daten, die für eine präparative Nacharbeitung von Interesse sein dürften. In einzelnen Fällen konnten wir übrigens mehr oder minder erhebliche Abweichungen von den in der Literatur vorhandenen Aufzeichnungen beobachten. Da unsere Angaben sich in der Regel auf analysenreine Substanzen beziehen, so glauben wir sie als zuverlässig ansehen zu dürfen, zumal das Sulfitverfahren — und darin liegt natürlich sein großer technischer Vorzug — auch im vorliegenden Fall gestattet, bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu arbeiten wie bisher, ein Umstand, der störende Nebenreaktionen und andere Komplikationen hintanhält. Nach den bisherigen Verfahren zur Darstellung arylierter Naphtylaminsulfonsäuren z. B. wurden Naphtol- und Naphtylaminsulfonsäuren mit primären aromatischen Aminen bei Gegenwart ihrer Chlorhydrate oder auch anderer Salze stundenlang auf Temperaturen bis zu 180° und 200° erhitzt. Hierbei erfahren viele Sulfonsäuren eine Abspaltung ihrer Sulfongruppen, abgesehen davon, daß auch die primären aromatischen Amine bei so hohen Temperaturen Kondensationen anderer Art erleiden, die einerseits Materialverluste, andererseits eine Verunreinigung des Hauptproduktes in sich schließen.

Theoretisch bietet die Darstellung arylierter β-Naphtylamine mittels der Sulfitreaktion auch insofern noch Interesse, als hier der eigentümliche Fall der Kondensation zwischen einem Hydroxyl- und einem Ammoniakderivat ($R.OH + H_2N.R_1 \rightarrow R.NH.R_1$) in einem sauren Medium, d. h. mittels Bisulfitlösung, vorliegt, während aus den in der ersten und

[1]) Zeitschr. f. Farb.- u. Textilchem. 3, 57—62 u. 77—81.

zweiten Mitteilung geschilderten Untersuchungen hervorgeht, daß Bisulfit im Gegenteil die Spaltung substituierter Amine in Hydroxylverbindung und Amin ($R.NH.R_1 \longrightarrow R.OH + H_2N.R_1$) herbeizuführen vermag. Auf diese eigenartige Fähigkeit des Bisulfits war ja auch die Umkehrbarkeit der Sulfitreaktionen zurückzuführen. Ferner sei hierbei an die in der ersten (die primären Amine betreffenden) Mitteilung auf S. 72 festgestellte Tatsache erinnert, daß, abgesehen von einigen besonderen Ausnahmen, diejenigen Radikale, deren Hydroxylderivate mittels Ammonsulfit + Ammoniak sich leicht in Amine überführen lassen, die gleiche Reaktionsfähigkeit aufweisen, wenn es sich um die Abspaltung von Ammoniak mittels Bisulfit handelt. Dieser Parallelismus ist bei den die Darstellung bezw. Umwandlung der alkylierten Amine bezweckenden Reaktionen nicht mehr im gleichen Maße vorhanden[1]), und in dem hier zur Erörterung stehenden Falle der Darstellung arylierter β-Naphtylamine endlich kann von einer Umkehrbarkeit der Reaktion kaum noch die Rede sein. (Nebenbei sei an dieser Stelle bemerkt, daß bei der Kondensation von β-Naphtolen mit aromatischen Aminen statt des Bisulfits ohne wesentliche Änderung des Reaktionsverlaufs und des Ergebnisses auch neutrales Ammonsulfit verwendet werden kann. Da das Arbeiten in neutraler Lösung jedoch keinen Vorteil bietet, so empfiehlt sich, wegen der leichteren Herstellung und des billigeren Preises, die Anwendung von Bisulfit.) Es wurden sowohl mit der Phenyl-β-naphtylaminsulfonsäure als auch mit der Dinaphtylamin-6,6-disulfonsäure besondere Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob durch die Anwendung eines großen Überschusses von Bisulfit sich eine Spaltung in 1 Mol. β-Naphtolsulfonsäure + 1 Mol. Anilin bezw. in 2 Mol. Naphtolsulfonsäure + 1 Mol. Ammoniak erzielen läßt. Aus 10 g der phenylierten Säure und 100 g 38 prozent. Bisulfitlösung wurde nach 22 stündigem Kochen kaum 1 g β-Naphtolsulfonsäure erhalten. Ebenso ließen sich bei der Behandlung der Dinaphtylamindisulfonsäure mit einem großen Überschuß von Bisulfit nur minimale Mengen von β-Naphtolsulfonsäure nachweisen. Allerdings ist in beiden

[1]) S. die Bemerkung a. a. O. S. 360.

Fällen der nicht unwesentliche Umstand in Betracht zu ziehen, daß die angewandten β-Naphtylaminderivate in konzentrierten Bisulfitlösungen nur wenig löslich sind, und daß dadurch die Umsetzung vielleicht verzögert worden ist. Daß es sich bei der Reaktion zwischen den β-Naphtylderivaten und den aromatischen Aminen um einen umkehrbaren Prozeß handelt, ist wohl mit einiger Sicherheit daraus zu schließen, daß die Umsetzung zum Arylderivat in der Regel nicht quantitativ verläuft, und daß durch Variation der Reaktionsbedingungen wechselnde Ausbeuten erzielt worden können, wie dies des Näheren noch unten dargelegt werden soll. Bezüglich des Einflusses, den gerade die Löslichkeitsverhältnisse ausüben, gewähren die meist weniger guten Ausbeuten bei der Herstellung von leicht löslichen Arylderivaten einen bemerkenswerten Anhalt. Hierbei ist aber wieder zu berücksichtigen, daß die Neigung der β-Naphtole, mit Ammoniak und Aminen unter der Mitwirkung von Sulfiten Kondensationen einzugehen, von Haus aus offenbar sehr verschieden ist. Wenn z. B. aus der 2,3,6-Naphtoldisulfonsäure durch Kochen mit Anilin + Bisulfit am Rückflußkühler die entsprechende Phenylnaphtylamindisulfonsäure überhaupt nicht erhalten werden konnte, so steht dieses Ergebnis unzweifelhaft im Zusammenhang mit der anderen, daß die genannte β-Naphtoldisulfonsäure auch schon bei der Kondensation mit Ammonsulfit + Ammoniak ein abweichendes Verhalten aufweist, insofern als man gute Ausbeuten an 2,3,6-Naphtylamindisulfonsäure nur bei höheren Temperaturen, 140°—150°, d. h. also beim Arbeiten im geschlossenen Gefäß erzielen kann.

b) Abweichungen bei der 2,5-Naphtylaminsulfonsäure.

Ein ganz eigenartiges, von dem der bisher untersuchten isomeren Naphtylaminsulfonsäuren erheblich abweichendes Verhalten zeigt die 2,5-Naphtylaminsulfonsäure. Selbst bei Anwendung eines sehr großen Überschusses an Bisulfit (10 bis 20 Mol. Bisulfit auf 1 Mol. Säure) läßt sich die Entstehung großer Mengen von Dinaphtylamindisulfonsäure (die sich bei den anderen Säuren nur spurenweise bildet) nicht vermeiden; daneben findet sich freilich in beträchtlichem Maße

die 2,5-Naphtolsulfonsäure. Auch durch längeres Erhitzen ist es nicht gelungen, die Reaktion so weit zu treiben, daß nicht in (durch Diazotieren und Kombinieren) deutlich nachweisbaren Mengen β-Naphtylaminsulfonsäure vorhanden wäre. Die β,β-Dinaphtylamin-5,5-disulfonsäure ist im Gegensatz zur isomeren 6,6-Disulfonsäure[1]) in Wasser leicht löslich, ein Umstand, der ihre Reindarstellung erschwert. Sie scheint, entsprechend den obigen Darlegungen über den Einfluß der Löslichkeit, durch Kochen mit überschüssigem Bisulfit, wenn auch außerordentlich langsam, eine Spaltung in 2 Mol. Naphtolsulfonsäure (+ NH_3) zu erfahren. Die durch die Komplikation der Verhältnisse einigermaßen erschwerten Untersuchungen dieser Frage sind noch nicht abgeschlossen. Sie werden u. a. auch darauf gerichtet sein festzustellen, ob die vorstehend erwähnte, auch nach mehrtägiger Reaktionsdauer noch nachweisbare Naphtylaminsulfonsäure tatsächlich 2,5-Naphtylaminsulfonsäure ist, oder ob es sich um eine Verunreinigung durch eine isomere Säure handelt. Als solche käme die 2,4-Naphtylaminsulfonsäure in Betracht, von der, nach den bei der 2,4,8-Naphtylamindisulfonsäure[2]) gemachten Erfahrungen, zu erwarten ist, daß sie infolge der zur Amidogruppe m-ständigen Sulfongruppe mit Bisulfit nicht reagieren wird. Ihr Vorhandensein in einer durch Sulfonierung von β-Naphtylamin dargestellten 2,5-Naphtylaminsulfonsäure wäre insofern ein Novum, als die Entstehung der 2,4-Säure bei der Gelegenheit m. W. bisher noch nicht nachgewiesen worden ist. Aus diesem Grunde scheint mir die genauere Feststellung des Sachverhaltes von Interesse. Obwohl auch das Aussehen der aus dem Reaktionsprodukt infolge ihrer Schwerlöslichkeit abscheidbaren Naphtylaminsulfonsäure und ihre Farbstoffreaktionen die Annahme einer Isomerie nahelegen, möchte ich diese Frage bis zur Beendigung meiner Versuche

[1]) Durch die Einwirkung von Formaldehyd läßt sich die schwer lösliche 6,6-Disulfonsäure in ein wesentlich leichter lösliches, mit Diazoverbindungen nicht mehr kuppelndes Kondensationsprodukt überführen, wohl ein Dinaphtakridinderivat. Die weitere Untersuchung dieser Reaktion und ihre Ausdehnung auf andere Naphtylderivate möchte ich mir für später vorbehalten.

[2]) 1. Mitt. a. a. O. S. 73.

noch unentschieden lassen. — Es bedarf kaum der Erwähnung, daß auch die Arylierung der 2,5-Naphtylaminsulfonsäure durch das anormale Verhalten dieser Säure gegen Bisulfit beeinflußt wird, wie dies sehr deutlich der folgende Versuch lehrt: $^1/_{20}$ Mol. = 11,1 g Dahlsche Monosulfonsäure, $^1/_{20}$ Mol. = 50 ccm n. Natronlauge, $^1/_2$ Mol. = 138 g Bisulfit 38 prozent. und $^1/_5$ Mol. = 18,6 g Anilin wurden 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Eine Ausscheidung fand auch nach dem Erkalten nicht statt. Nach dem Abtreiben des Anilins aus der alkalischen Lösung und dem Ansäuern mit HCl wurde ein Niederschlag von 5,5 g (nach dem Umkristallisieren von 5 g) erhalten. Dieses Produkt enthielt zwar keine nachweisbaren Mengen von β,β-Dinaphtylamindisulfonsäure, die sich infolge ihrer Leichtlöslichkeit in der Mutterlauge befand, dagegen, trotz des 24 stündigen Kochens mit der 10 fach molekularen Menge Bisulfit, noch reichliche Mengen unveränderter Naphtylaminmonosulfonsäure, bezüglich deren etwaiger Identität mit der 2,5-Naphtylaminsulfonsäure das oben Gesagte gilt.

c) Grenzen der neuen Sulfitreaktion.

Gemäß den obigen Darlegungen spielen bei den Arylierungen die Schwefligsäure-Ester der β-Naphtole eine vermittelnde Rolle, und es folgt daraus, daß alle diejenigen β-Naphtylderivate, die zur Esterbildung nicht befähigt sind[1]), auch aus der Reihe der nach der Sulfitmethode arylierbaren Verbindungen ausscheiden. Ich habe in Gemeinschaft mit A. Stohmann die Reaktion auch auf Anthrachinonderivate auszudehnen versucht. Es ist uns jedoch nicht gelungen, diese sonst durch ungemeine Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Verbindungen mittels der Sulfitmethode in Arylidoderivate überzuführen. Unsere Versuche erstreckten sich auf das 2-Mono-, das 1,2-Di-, das 1,2,6- sowie 1,2,7-Trioxy- und das 1,2-Dioxy-3-amidoanthrachinon, ferner auf die 1,2-Dioxyanthrachinonsulfonsäure, sowie die 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy- und die 1,5-Diamido-2,4,6,8-Tetraoxyanthrachinon-3,7-disulfonsäure. Zu einem gleich negativen Ergebnis führte ein vorläufiger Versuch mit dem 3,6-Dioxynaphtochinolin.

---

[1]) 1. Mitt. a. a. O. S. 73.

Jedoch nicht nur bezüglich der β-Naphtylderivate usw., sondern auch was die zweiten Komponenten, die arylierenden Amine, anlangt, sind wir auf sehr auffallende Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gestoßen. So reagieren z. B. Benzidin, β-Naphtylamin und Naphtylaminäther so träge, daß praktisch von einem Versagen der Reaktion gesprochen werden kann; Xylidin kondensiert sich schon leichter, o- und p-Toluidin nähern sich den etwa in der Mitte stehenden Aminen Anilin, p-Phenetidin, Sulf- und Metanilsäure, und als besonders reaktionsfähig haben sich p-Amidophenol und p-Phenylendiamin erwiesen. Das Verhalten des letzteren ist um so auffälliger, weil das ihm als sog. p-Diamin nahestehende Benzidin, wie oben erwähnt, unter gewöhnlichen Umständen fast gar keine Kondensation erleidet. Das p-Phenylendiamin reagiert sowohl mit 1 Mol. als auch mit 2 Mol. eines β-Naphtylderivates. Das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol. β-Naphtol-6-sulfonsäure findet sich bereits a. a. O. beschrieben; über die aus 1 Mol. p-Phenylendiamin + 2 Mol. Naphtolsulfonsäure entstehende Verbindung werde ich demnächst noch berichten.

Zu den eben dargelegten Abstufungen muß jedoch ergänzend bemerkt werden, daß die Reaktionsfähigkeit der arylierenden Amine, soweit die bisherigen Erfahrungen einen Schluß zulassen, gleichzeitig in hohem Maße abhängig ist von dem jedesmaligen β-Naphtylderivat, mit dem die Amine die Kondensationen eingehen sollen, wobei nicht nur die Löslichkeitsverhältnisse (s. o.) in Betracht zu kommen scheinen. Während z. B. p-Toluidin mit der 2,6-Naphtolsulfonsäure nicht sonderlich energisch reagierte, waren die Ausbeuten bei der Kondensation mit der isomeren 2,8-Naphtolsulfonsäure unter sonst gleichen Umständen nahezu quantitativ. Ähnlich dem p-Toluidin verhält sich das p-Phenetidin, und selbst beim p-Amidophenol, das schon mit der 2,6-Säure ziemlich glatt reagiert, ist der 2,8-Säure gegenüber eine weitere Steigerung in der Kondensationsfähigkeit zu bemerken.

Von den eine primäre Amidogruppe enthaltenden Farbstoffen läßt sich das Parafuchsin in befriedigender Weise mit β-Naphtylderivaten (z. B. 2,6-Naphtylamin- und Naphtolsulfonsäure, 2,8,6- und 2,5,7-Amidonaphtolsulfonsäure) zu

β-naphtylsubstituierten Fuchsinen vereinigen, wobei die Farbe von fuchsinrot in ein dunkles, fast reines Blau übergeht. Über diese interessanten Farbstoffe, von denen die bisher dargestellten nur einen Naphtylrest (trotz der 3 Amidogruppen) enthalten, soll gleichfalls später noch eingehender berichtet werden. Auffällig ist, daß alle Versuche, dem Fuchsin ähnliche Farbstoffe, wie z. B. das Diamidodimethylakridin (Akridingelb) oder Safranin der gleichen Reaktion zu unterwerfen, bisher gescheitert sind.

d) Das besondere Verhalten der β-Oxy-Naphtoësäure und ihrer Derivate.

Auf das eigentümliche Verhalten der β-Oxy-Naphtoësäure (Schmelzp. 216°) gegenüber Sulfiten habe ich bereits in einer früheren Veröffentlichung[1]) hingewiesen. Beim Erhitzen mit Bisulfit spaltet diese sonst so außerordentlich beständige Carbonsäure schon bei Wasserbadtemperatur Kohlensäure ab und geht in β-Naphtol über. Wendet man statt des Bisulfits neutrales Ammonsulfit + Ammoniak an, so erhält man β-Naphtylamin, und zwar bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, als sonst zur Erzeugung von β-Naphtylamin aus β-Naphtol erforderlich sind. Von dieser auffallenden Eigenschaft der β-Oxy-Naphtoësäure und ihrer Derivate gegenüber Sulfiten habe ich Gebrauch gemacht behufs Feststellung der Konstitution der beiden mit L und S bezeichneten Monosulfonsäuren, die bei der Sulfonierung der β-Oxy-Naphtoësäure erhalten wurden.[2]) Aus den genannten β-Oxy-Naphtoësulfonsäuren entstanden durch die Einwirkung von Bisulfit die entsprechenden Naphtolsulfonsäuren, mittels Ammonsulfit + Ammoniak die entsprechenden Naphtylaminsulfonsäuren und endlich beim Erhitzen mit Bisulfit + Anilin die Phenylnaphtylaminsulfonsäuren, die durch den Vergleich mit den aus den β-Naphtylderivaten direkt dargestellten arylsubstituierten Säuren leicht und mit Sicherheit identifiziert werden konnten. Aber auch noch in einer anderen Richtung konnte aus der großen Reaktionsfähigkeit der Oxycarbonsäuren Nutzen gezogen werden.

---

[1]) Zeitschr. f. Farb.- u. Textilchem. 1, 477—480.
[2]) Das. 2, 193—199.

Wie oben gesagt, ist das Verhalten der β-Naphtylderivate den aromatischen Aminen gegenüber ein durchaus nicht gleichartiges; so z. B. kondensiert sich β-Naphtol nur sehr schwierig (mit Ausbeuten von nur etwa 5 %) mit Anilin zu Phenyl-β-naphtylamin. Wesentlich günstiger gestaltet sich die Sulfitreaktion, wenn man statt des β-Naphtols die β-Oxy-Naphtoësäure verwendet. Es konnte auf diese Weise ohne weiteres eine Ausbeute von 60 Prozent an Phenyl-β-naphtylamin erzielt werden. In analoger Weise wurden durch Kondensation der β-Oxy-Naphtoësäure mit p-Amidophenol und der 2,8,3-Dioxynaphtoë-6-sulfonsäure mit Anilin, sowie Parafuchsin reichliche Ausbeuten an p-Oxy-Phenyl-β-naphtylamin bezw. Phenyl-2-amido-8-naphtol-6-sulfonsäure und Fuchsin-Farbstoff erhalten. Auch waren die Produkte von Haus aus reiner, was ihre Verarbeitung wesentlich erleichterte.

Diese günstigen Ergebnisse bildeten die Veranlassung zu dem Versuche, mittels der β-Oxy-Naphtoësäure und ihrer Derivate auch solche primären Amine zur Kondensation zu veranlassen, die sich, wie oben erwähnt, bisher als nahezu reaktionslos erwiesen hatten, wie z. B. das Benzidin und β-Naphtylamin. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Arylidoverbindungen sind bisher aber nur zum Teil näher untersucht; was noch zu ergänzen ist, wird demnächst erledigt werden, obwohl bezüglich der Konstitution auch jetzt schon kaum Zweifel bestehen können. Dasselbe gilt hinsichtlich einer Reihe von Produkten, die aus der 2,3-Oxy-Naphtoësäure und der 2,8,3-Dioxynaphtoë-6-sulfonsäure einerseits, der Sulfanilsäure, der 2,5,7- und 2,8,6-Amidonaphtolsulfonsäure andererseits erhalten worden sind.

e) Die reaktionsfördernde Wirkung tertiärer Amine (Dimethylanilin).

In Verfolgung eines ursprünglich anderen Gedankenganges haben A. Stohmann und ich noch ein anderes Mittel kennen gelernt, um die Reaktionsfähigkeit der β-Naphtylderivate gegenüber primären aromatischen Aminen zu steigern. Es war nämlich vorauszusehen, daß die tertiären nicht in gleicher Weise wie die primären aromatischen Amine befähigt sein würden,

mittels der Sulfitreaktion Arylido-β-naphtylamine zu erzeugen. Es lag also nahe, zu untersuchen, ob diese Tatsache zur Trennung von primären und tertiären, event. auch sekundären Aminen zu benützen sein würde. Der Versuch wurde folgendermaßen angestellt: β-Naphtol-6-sulfonsäure, Anilin + Dimethylanilin + Bisulfitlösung wurden am Rückflußkühler erhitzt. Die nähere Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab, daß den Erwartungen entsprechend das Dimethylanilin unverändert geblieben, daß gleichzeitig aber die Kondensation zwischen Anilin und der 2,6-Naphtolsulfonsäure wesentlich weiter gediehen war, wie in Abwesenheit des Dimethylanilins. Die folgenden näheren Angaben mögen zur Erläuterung des Gesagten dienen: 1. Bei einem Ansatz, bestehend aus 25 g Schäffer-Salz (80 prozent., M = 307,5 g), 235 g Bisulfitlösung (38 prozent., M = 276 g) und 7,5 g Anilin (dem Schäffer-Salz äquivalente Menge) wurden umgesetzt nach $16^1/_2$ stündigem Erhitzen[1]) am Rückflußkühler 50 % des angewandten Schäffer-Salzes zu Phenylnaphtylaminsulfonsäure. 2. Bei einem Ansatz, bestehend aus 25 g Schäffer-Salz (= 1), 235 g Bisulfitlösung (= 1), 100 g H_2O, 7,5 g Anilin, und a) 7,5 g Dimethylanilin, b) 15 g Dimethylanilin waren nach 26 stündigem Kochen bei a) nur noch geringe Mengen Anilin (ca. 1,1 g), bei b) gar kein Anilin mehr vorhanden. Die Destillation mit Wasserdampf wurde bei beiden Versuchen (2 a und 2 b) so lange fortgesetzt, bis im Destillat weder Anilin, noch Dimethylanilin (das zur Kontrolle durch Titration mit verdünnter HCl bestimmt wurde) nachweisbar war. Daß Dimethylanilin selbst unter den angegebenen Bedingungen kein Kondensationsprodukt mit Schäffer-Salz liefert, ist durch einen besonderen Versuch festgestellt worden. Aus den obigen Versuchen geht nun hervor, daß die Ausbeute an Phenylnaphtylaminsulfonsäure unter sonst nahezu übereinstimmenden Bedingungen durch Zusatz einer dem Anilin gleichen Menge Dimethylanilin (7,5 g) von 50 % auf etwa 86 %, durch Zusatz der doppelten Menge an Dimethylanilin (15 g) sogar auf 100 % der Theorie erhöht werden kann. Dieses Ergebnis ist um so überraschender, als,

[1]) Nach dieser Zeit kann man im allgemeinen die Reaktion als beendigt ansehen.

wie aus den nachstehend beschriebenen Versuchen hervorgeht, die Überschüsse an Anilin wesentlich größer sein müssen, als die bei 2a und 2b zugesetzten Dimethylanilinmengen, wenn man zu den gleichen Ausbeuten von 86 bezw. 100% gelangen will. Es liegt hier also die eigenartige Tatsache vor, daß der Zusatz einer an der Reaktion sich scheinbar nicht beteiligenden Substanz förderlicher auf die Ausbeute wirkt, als die Gegenwart der einen Reaktionskomponente, eine Erscheinung, die an die Wirkung der Katalysatoren erinnert. Eine gewisse Erklärung für den auffallenden Einfluß des Dimethylanilins bietet ohne Zweifel der Umstand, daß die Bildung des Schwefligsäure-Esters aus der 2,6-Naphtolsulfonsäure + Bisulfit, die unter gewöhnlichen Bedingungen sehr mangelhaft[1]) ist, gleichfalls durch die Anwesenheit von Dimethylanilin begünstigt wird. Auch macht es diese bemerkenswerte Tatsache begreiflich, warum der Versuch, diejenigen Amine, die sich bisher zur Arylierung als unfähig erwiesen hatten, in Gegenwart von Dimethylanilin mit 2,6-Naphtolsulfonsäure zu kondensieren, wenigstens beim Benzidin und β-Naphtylamin zu einem positiven Ergebnis geführt hat, worüber später noch berichtet werden soll.

f) Feststellung der günstigsten Reaktionsbedingungen.

Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, daß die Ausbeuten an arylsubstituierten β-Naphtylaminen sowohl vom β-Naphtylderivat, als auch vom Amin abhängig sind. Es folgt daraus, daß bei den verschiedenen, mittels der Sulfitreaktion auszuführenden Kondensationen sich mehr oder minder starke Schwankungen ergeben werden, sobald man die quantitativen Ergebnisse ins Auge faßt, und daß daher auch ein allgemein gültiges Schema für das Optimum der Ausbeuten sich nicht wird aufstellen lassen. Es schien aber dennoch von Interesse, an einem Beispiel wenigstens annähernd die günstigsten Bedingungen für die Entstehung des Arylidokörpers ausfindig zu machen. Zu dieser Untersuchung wurden wieder

[1]) Bei der Umkochung der 2,6-Naphtylaminsulfonsäure mit viel Bisulfit entsteht der Schwefligsäure-Ester der 2,6-Naphtolsulfonsäure in normaler Weise sehr reichlich.

Schäffer-Salz und Anilin ausgewählt. Die Bestimmung der Ausbeuten an Phenyl-β-naphtylamin-6-sulfonsäure erfolgte einerseits durch Ermittelung des nicht in Reaktion getretenen Anilins, andererseits durch titrimetrische Feststellung des Verhältnisses[1]) von 2,6-Naphtolsulfonsäure zu 2,6-Phenylnaphtylaminsulfonsäure und schließlich durch Ermittelung der Gewichtsmenge des gebildeten Reaktionsproduktes. Am bequemsten und doch hinreichend zuverlässig ist die Bestimmung des nicht in Reaktion getretenen Anilins. Es werden deshalb nachstehend auch nur diese Zahlen angeführt werden.

α) Ermittelung des besten Verhältnisses zwischen Schäffer-Salz und Bisulfit.

Angewandt: je 25 g Schäffer-Salz (M = 418,3), je 10 g Anilin, und 1. 75 g Bisulfit (33 prozent., M = 315 g) + 175 g H_2O, 2. 125 g Bisulfit + 125 g H_2O, 3. 175 g Bisulfit + 75 g H_2O. Nach $16^1/_2$ stündigem Kochen am Rückflußkühler wurden aus der alkalisch gemachten Reaktionsmischung übergetrieben: bei 1:6,7 g, bei 2:7,3 g und bei 3:7,7 g Anilin. Das günstigste Resultat wurde also bei 1 erzielt, sowohl was die Ausbeute wie die Reinheit des Produktes nach dem Umkristallisieren anbetrifft. Das beste molekulare Verhältnis zwischen der 2,6-Naphtolsulfonsäure und Bisulfit wäre demnach 1:4.

β) Ermittelung des besten Verhältnisses zwischen Schäffer-Salz und Anilin.

Angewandt: je 25 g Schäffer-Salz (80 prozent., M = 307,5 g), je 235 g Bisulfit (38 prozent., M = 276 g), und 1. 7,5 g, 2. 40 g, 3. 50 g Anilin. (Die angewandten 25 g Schäffer-Salz erfordern theoretisch 7,5 g Anilin). Nach $16^1/_2$ stündigem Kochen am Rückflußkühler wurden übergetrieben bei 1:3,7 g, bei 2:32 g, bei 3:42,4 g Anilin. Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, daß bei Anwendung der obigen Bisulfitmengen und äquivalenter Beträge von Naphtolsulfonsäure und Anilin nur die Hälfte der 2,6-Naphtolsulfonsäure umgesetzt wird, während bei Anwendung der 5—8fachen Anilinmenge die Naphtolsulfonsäure nahezu quantitativ in Phenylnaphtylaminsulfonsäure übergeführt wird.

[1]) S. Zeitschr. f. Farb.- u. Textilchem. 3, 58.

γ) Ermittelung des besten Konzentrationsverhältnisses.

Angewandt: je $^1/_{20}$ Mol. = 15,3 g Schäffer-Salz (80 prozent.), je $^1/_{20}$ Mol. Bisulfit 38 prozent. = 13,7 g, je $^1/_{20}$ Mol. Anilin = 4,65 g, und 1. 13,7 g H_2O, 2. 3 × 13,7 g H_2O; ferner je $^1/_{20}$ Mol. = 15,3 g Schäffer-Salz, je $^1/_{10}$ Mol. = 9,3 g Anilin, und 3. $^1/_{20}$ Mol. = 13,7 g Bisulfit + 13,7 g H_2O, 4. $^1/_{10}$ Mol. = 27,4 g Bisulfit + 3 × 13,7 g H_2O. Die titrimetrisch bestimmten Ausbeuten waren bei 1:30 %, bei 2 und 3:33 %, bei 4:60 %.

Auf Grund der unter α, β und γ angeführten Versuche, die an dem einen oder anderen Beispiel noch weiter geführt werden sollen, ist zu schließen, daß (abgesehen natürlich von der Verwendung des Dimethylanilins oder eines anderen „Katalysators") folgende Mengenverhältnisse bei der Darstellung der Phenyl-β-naphtylamin-6-sulfonsäure die besten Ausbeuten liefern: 1 Mol. 2,6-Naphtolsulfonsäure, 4 Mol. Bisulfit in Form einer etwa 20 prozent. Lösung (= 1 Teil Bisulfitlösung 40 prozent. + 1 Teil H_2O) und dazu ein reichlicher Überschuß (5—8 Mol.) Anilin.

g) Die Löslichkeitsverhältnisse einiger Aryl-β-naphtylaminsulfonsäuren.

Im Anschluß hieran sei im Folgenden eine Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der arylierten β-Naphtylaminsulfonsäuren mitgeteilt, aus der u. A. zu ersehen ist, wie auffallend die Verschiedenheiten sind, die zwischen isomeren und sonst nahe verwandten Verbindungen aus dieser Gruppe bestehen, ein Umstand, der vielleicht im einen oder anderen Fall eine Identifizierung[1]) mittels der Arylierung ermöglicht. Als Beispiele seien besonders angeführt die o- und p-Tolyl-β-naphtylamin-6-sulfonsäure (1:67 und 1:6), ferner die p-Phenetidylderivate der 2,6-Naphtylamin- und der 2,8,6-Amidonaphtolsulfonsäure (1:50 und 1:5).

Übersicht über die Löslichkeit in Wasser.

1. Derivate der 2,6-Naphtylaminsulfonsäure.

α) Phenylderivat. Freie Säure (heiß) 1:15, (kalt) 1:60, Na-Salz (heiß) 1:22, Anilinsalz (heiß) 1:20, p-Toluidinsalz

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Farb.- u. Textilchem. 2, 197 ff.

(heiß) 1:65. β) o-Tolylderivat. Freie Säure (heiß) 1:67, Na-Salz leicht löslich. γ) p-Tolylderivat. Freie Säure (heiß) 1:6. δ) p-oxy-Phenylderivat. Fast völlig unlöslich. ε) p-Phenetidylderivat. Freie Säure (heiß) 1:50, (kalt) 1:140, NH_4-Salz sehr leicht löslich, Na-Salz sehr schwer löslich. ζ) p-Amidophenylderivat. Freie Säure (heiß) 1:15. η) m- und p-Sulfophenylderivat. Saures Natronsalz 1:3, neutrales Salz wesentlich schwerer löslich.

2. Derivate der 2,8-Naphtylaminsulfonsäure.

α) Phenylderivat. Freie Säure und Na-Salz leicht löslich. β) p-Tolylderivat. Freie Säure (heiß) 1:14, Na-Salz leicht löslich. γ) p-Oxyphenylderivat. Freie Säure (heiß) 1:15. δ) p-Phenetidylderivat. Freie Säure (heiß) 1:40, (kalt) 1:100.

3. Derivat der 2,6,8-Naphtylamindisulfonsäure.

p-Tolylderivat sehr leicht löslich.

4. Derivat der 2,5,7-Amidonaphtolsulfonsäure.

Phenylderivat. Freie Säure sehr schwer löslich.

5. Derivate der 2,8,6-Amidonaphtolsulfonsäure.

α) Phenylderivat. Freie Säure (heiß) 1:35, (kalt) 1:300. β) p-Oxyphenylderivat. Freie Säure (heiß) 1:24, kalt sehr schwer löslich, Na-Salz leicht löslich, p-Toluidin-Salz (heiß) 1:24, (kalt) 1:220. γ) p-Phenetidylderivat. Freie Säure (heiß) 1:5.

Die obigen Darlegungen lassen erkennen, daß noch eine große Zahl von Fragen der näheren Untersuchung und Lösung harren. Ich darf deshalb wohl meine Mitteilung mit der Bitte schließen, das Gebiet der Sulfitreaktionen, auf dem mehrere Untersuchungen, auch in der durch die 1. und 2. Mitteilung angedeuteten Richtung, im Gange sind, mir und meinen Mitarbeitern zur ungestörten wissenschaftlichen Erforschung überlassen zu wollen.

Dresden, den 18. April 1905.

Über colloïdale Metalle der Platinreihe II;

von

A. Gutbier und **G. Hofmeier.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Universität Erlangen.)

In einer vorhergehenden Mitteilung haben wir über beständige, flüssige Hydrosole des Platins, des Palladiums und des Iridiums berichtet, welche wir dadurch erhielten, daß wir Salze der betreffenden Metalle bei Gegenwart von Gummi-arabicum-Lösung mittels Hydrazinhydrat reduzierten und die entstandenen colloïdalen Lösungen in bekannter Weise durch Dialyse reinigten.

Wir haben nun unsere Untersuchungen auch auf Rhodium, Ruthenium und Osmium ausgedehnt und wollen über die erhaltenen Resultate[1]) hier wieder kurz berichten.

4. Rhodium.

Das colloïdale Rodium, über welches bisher noch nichts bekannt ist, kann vollkommen analog dem colloïdalen Palladium dargestellt werden; nur ist besonders zu erwähnen, daß man nur mit reinen Rhodiumpräparaten günstige Resultate erlangen kann, da schon die geringste Verunreinigung des Ausgangsmateriales das Gelingen jeglichen Versuches von vornherein unmöglich machen kann.

Da die im Handel erhältlichen Präparate durchaus nicht den für diese Art von Versuchen unumgänglich notwendigen Reinheitsgrad besitzen, und da uns nur eine relativ geringe Menge chemisch-reinen Rhodiumchlorides zur Verfügung stand, war es uns nur mit einer gewissen Beschränkung möglich, zweckdienliche Versuche auf diesem Gebiete anzustellen.

Versetzt man eine vollkommen reine Rhodiumchloridlösung — 1:1000 — mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat — 1:2000 —

[1]) Ausführliche Beschreibung findet sich in der Dissertation von G. Hofmeier.

so tritt alsbald in der Flüssigkeit, wenn sie vorher mäßig erwärmt worden ist, eine braun-graue Färbung ein; bei weiter fortgesetztem Erhitzen scheiden sich jedoch schwarzgrau gefärbte Blättchen ab, und nach und nach tritt vollständige Ausscheidung des Metalles ein. Auch bei weiterer Verdünnung konnte das flüssige Hydrosol des Rhodiums nicht erhalten werden; vorübergehend mag sich wohl das Colloïd mit einer braunen Färbung bilden, aber bald nimmt die Flüssigkeit eine graue Farbe an, und scheidet nach einigen Stunden das Metall quantitativ als Gel, also in unlöslicher Form ab.

Bei Gegenwart von 1 prozent. Gummilösung ist es uns dagegen gelungen, durch Reduktion mit Hydrazinhydrat ein beständiges Rhodiumsol zu erhalten, welches tiefbraune Farbe besaß und nach der Dialyse durch Belichtung nicht verändert wird, sich durch Eindampfen bis zu einem gewissen Grade konzentrieren läßt, und durch Schütteln mit Baryumsulfat und Tierkohle zerstört wird.[1]) Wurde schließlich das Sol wieder vorsichtig im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eingetrocknet, so hinterblieb ein schwarzbraun gefärbter Rückstand, der das feste Sol darstellt und sich fast vollkommen in warmem Wasser auflöst.[2])

Über den Grad der Reduktion orientierten wir uns wieder in der schon angegebenen Weise[3]), und fanden, daß 0,1274 g des Niederschlages nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome 0,1266 g Rhodium hinterließen.

Aus diesem Resultate ist ersichtlich, daß 99,4 % des

---

[1]) Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit zeigte in diesem Falle immer noch eine trübe Färbung; es scheint also, daß infolge der Gegenwart der Gummilösung teils nur eine unvollständige Ausfällung eintritt, teils aber auch die feineren Teilchen des Baryumsulfates aufgeschlämmt in der verdünnten Gummilösung bleiben.

[2]) Soweit es uns möglich war, haben wir auch hier die Einwirkung von anderen Reduktionsmitteln studiert und dabei gefunden, daß durch Reduktion mittels Zinnchlorür, schwefliger Säure, Hydroperoxyd, unterphosphoriger Säure und Hydroxylaminchlorhydrat die Solbildung nicht hervorgerufen werden kann; dagegen wirken wiederum das salzsaure und das schwefelsaure Salz des Hydrazins nach vorhergegangener Neutralisation der Flüssigkeit genau so prompt, wie die Base selbst.

[3]) Vergl. unsere erste Mitteilung.

Niederschlages aus metallischem Rhodium bestanden, d. h. daß wir es also in der Tat mit einem Metallhydrosol zu tun hatten; andererseits ist aber zu bemerken, daß bei den Solen, welche der Dialyse unterworfen wurden, im Außenwasser wiederholt noch Rhodium nachzuweisen war; ein Beweis dafür, daß der Gehalt der angewandten Lösung an Rhodium infolge von unvollständig verlaufener Reduktion nur teilweise erhalten geblieben war.

5. Ruthenium.

Über die Darstellung des colloïdalen Rutheniums ist bis jetzt nichts in der Literatur bekannt geworden.

Während die Colloïde der anderen Platinmetalle nach unseren Untersuchungen ohne weiteres aus ihren Chloriden zu erhalten sind, wenn nur die nötigen Vorbedingungen gegeben sind, stößt die Herstellung des Rutheniumsoles, wie schon A. Lottermoser[1]) gefunden hat, ebenso wie diejenige des Osmiumsoles wegen der ungemein leichten Oxydierbarkeit der genannten Metalle in fein zerteiltem Zustande auf sehr große Schwierigkeiten.

Bei den Versuchen, das Ruthenium in den colloïdalen Zustand überzuführen, hatten wir anfangs mit sehr großen Schwierigkeiten schon deshalb zu kämpfen, weil die von verschiedenen chemischen Fabriken bezogenen Rutheniumpräparate sich sämtlich als minderwertig erwiesen und selbst durch mehrfaches Umkristallisieren nicht zu reinigen waren.

Da nun A. Gutbier und C. Trenkner zu jener Zeit schon mit einer Arbeit über das Ruthenium beschäftigt waren und sich chemisch reines Metall dargestellt hatten, benutzten wir dieses zu unseren Untersuchungen.

Zunächst wandten wir ein nach der Vorschrift von Claus dargestelltes, Präparat von Rutheniumchlorid, Ru_2Cl_6, an, mußten dessen Verwendung aber wieder aufgeben, da dieses Salz schon bei geringem Erwärmen der wäßrigen Lösung eine Spaltung in basisches Salz erleidet.

Besser geeignet waren für derartige Versuche die Doppelsalze des Rutheniumsesquichlorides mit Kaliumchlorid oder

[1]) Anorganische Colloïde. Stuttgart 1901; S. 35.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

mit Ammoniumchlorid. Wurde nämlich eine sehr verdünnte, filtrierte Lösung dieser Salze mit wenig Hydrazinhydratlösung versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, so trat bei 60° eine Entfärbung der vorher orangegelb gefärbten Flüssigkeit ein; nachdem nun jetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen stark verdünnter Natronlauge genau neutralisiert worden war, trat sofort die typische Colloïdfärbung auf: im durchfallenden Lichte war die Lösung graubraun, im auffallenden Lichte zeigte sie Petroleumschimmer. Nachdem aber das Hydrosol in einem vorher längere Zeit in Wasser gelegenen Pergamentpapiersack 3 Stunden lang der Dialyse unterworfen worden war, war das Colloïd vollständig zersetzt.

Trotz zahlreicher, unter allen zu beobachtenden Bedingungen ausgeführten Versuchen, gelang es uns nicht, eine Sedimentation der rein wäßrigen Hydrosole zu verhindern; erst nach Zusatz von Gummilösung vor der Zugabe des Reduktionsmittels gewannen wir wiederum eine colloïdale Lösung von großer Beständigkeit.

Das Hydrosol zeigte alle typischen Reaktionen, bestand aber, wie wir durch folgenden Versuch erkennen mußten, nicht aus Rutheniumsol, sondern stellte das Hydrosol des Rutheniumoxydhydrates dar; als wir nämlich die dialysierte Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure längere Zeit kochten, trat nicht etwa, wie erwartet wurde, eine Fällung von metallischem Ruthenium ein, sondern die Flüssigkeit färbte sich gelb, wie das Chlorid in verdünnter salzsaurer Lösung.

Nach vielen anderen, ebenso ergebnislos verlaufenen Versuchen fanden wir schließlich in dem Kaliumsalz der Ruthensäure, K_2RuO_4, ein geeignetes Präparat, das wir uns in bekannter Weise aus Rutheniumtetroxyd und Kalilauge herstellten und in Form grünlich schimmernder Kristalle isolieren konnten; mit Hilfe dieses Präparates konnten wir nun endlich ein an metallischem Ruthenium reiches, aber immerhin noch etwas mit Rutheniumhydroxyd verunreinigtes Sol darstellen.

Zu diesem Zwecke lösten wir einen Kristall des Kaliumruthenates in Wasser, verdünnten die erhaltene Lösung mit dem gleichen Volumen der Gummilösung und erwärmten vorsichtig auf dem Wasserbade, nachdem wir einige Tropfen der verdünnten Hydrazinhydratlösung hinzugefügt hatten; zunächst

trat nach ganz kurzer Zeit Entfärbung der Flüssigkeit und dann bei nur wenig erhöhter Temperatur die Bildung des Hydrosoles ein. Das so gewonnene Präparat wurde sofort der ausgiebigen Dialyse in einem vorher längere Zeit in Wasser gelegenen Pergamentpapiersack unterworfen und erwies sich in gereinigtem Zustande als äußerst haltbar.

Bei dem Behandeln mit Tierkohle oder mit Baryumsulfat wird das Hydrosol zerstört; bei längerem Kochen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure ist eine Abscheidung von Metall sehr wohl zu bemerken, doch nimmt die Flüssigkeit dabei eine gelbliche Färbung an; wir müssen daher wohl annehmen, daß auch das so gewonnene Hydrosol nicht allein aus Ruthenium besteht, sondern noch Hydroxyd enthält.[1])

Daß eine quantitative Reduktion des Kaliumruthenates zu metallischem Ruthenium nicht immer gelingt, geht auch tatsächlich aus folgenden beiden Analysen hervor, die in vollkommen gleicher Weise ausgeführt, zu merkwürdig verschiedenen Resultaten führten.

Wir lösten Kaliumruthenat in Wasser, reduzierten mit wenig Hydrazinhydrat, schieden den Niederschlag quantitativ mit Chlorammonium ab und wuschen ihn nach dem Filtrieren quantitativ mit lauwarmem Wasser aus; nachdem der vom Filter befreite Niederschlag im Roseschen Tiegel bei niederer Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, wurde er in üblicher Weise bis zu konstantem Gewichte im Wasserstoffstrome erhitzt.

Hierbei erhielten wir folgende Resultate:

1. 0,0258 g ergaben 0,0232 g Ruthenium = 89,92 % Ru.
2. 0,7571 g ergaben 0,7559 g Ruthenium = 99,84 % Ru.

Durch diese merkwürdigen Resultate erfahren unsere obigen Bemerkungen eine große Stütze.

6. Osmium.

C. Paal und K. Amberger[2]) haben Kaliumosmiatlösungen bei Gegenwart von lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Natrium

[1]) Schließlich sei noch erwähnt, daß es in keinem Falle gelungen ist, bei Anwendung von anderen Reduktionsmitteln, wie Ameisensäure, schweflige Säure, Hydroxylaminchlorhydrat, Hydroperoxyd usw. zum colloïdalen Ruthenium zu kommen.

[2]) A. a. O.

mittels Hydrazinhydrat reduziert und bei der Untersuchung derartig gewonnener Colloïde gefunden, daß dieselben als Gemenge von metallischem Osmium und Osmiumoxydverbindungen zu betrachten sind; erst dadurch, daß sie den eingetrockneten und dann fein gepulverten Rückstand bei 40°—50° im Wasserstoffstrome von neuem reduzierten, haben sie Produkte erhalten, welche Osmium entweder ganz oder doch wenigstens nahezu frei von Sauerstoff enthielten.

Ähnliche Erfahrungen haben auch wir gemacht; es ist ja klar, daß ein Element, welches eine derartig ausgeprägte Neigung zur Bildung von Sauerstoffverbindungen besitzt, wie das Osmium, den meisten Reduktionsmitteln die Möglichkeit nimmt, es aus seinen Salzlösungen in elementarem Zustande abzuscheiden, und schließlich ist die Tatsache sehr wichtig, daß man im Handel kaum ein reines Osmiumpräparat kaufen kann.

Nach vielen vergeblichen Versuchen stellten wir uns wieder selbst reines Kaliumosmiat dar, lösten einen Kristall in Wasser, versetzten die Flüssigkeit mit der Gummilösung und erwärmten dieses Gemisch gelinde auf dem Wasserbade; dann setzten wir nach und nach Hydrazinhydratlösung in größeren Portionen hinzu und bemerkten, daß die vorerst tiefrot gefärbte Lösung zunächst blaßgelb, dann farblos wurde und schließlich eine tiefbraune Farbe annahm, während sie im auffallenden Lichte jenen typischen Petroleumschimmer besaß: das Hydrosol war demnach gebildet.

Aber auch in diesem Falle besteht, wie vorauszusehen war, das Colloïd nicht aus Osmium allein, denn bei dem Kochen des Hydrosoles mit wenig konzentrierter Salzsäure trat wohl wieder Abscheidung von Metall ein, aber es erfolgte auch Lösung eines in Salzsäure löslichen Hydroxydes: die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit hatte eine gelbe Färbung angenommen.

Auch die folgende Analyse eines wie bei dem Ruthenium behandelten Niederschlages zeigte, daß dieser nicht frei von Sauerstoffverbindungen war.

0,0527 g enthielten 0,0503 g Osmium = 95,44 % Os.

Das Hydrosol wurde nun wieder im Pergamentpapiersack dialysiert, wobei im Außenwasser Osmium nachgewiesen werden konnte; das gereinigte Colloïd konnte auf dem Wasserbade, ohne Zersetzung zu erleiden, bis zu einem gewissen Grade konzentriert werden, und lieferte bei dem Eindunsten im evakuierten Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure das feste Sol, welches sich in warmem Wasser wieder zum größten Teile auflöste. In seinem sonstigen Verhalten schließt sich dieses Colloïd den übrigen an; durch Baryumsulfat, wie durch Tierkohle tritt Zerstörung ein, doch zeigte hier die überstehende Flüssigkeit eine bräunlichgelbe Färbung.

Wurde die Reduktion der Kaliumosmiatlösung ohne die Gegenwart von Gummilösung mit überschüssigem Hydrazinhydrat vorgenommen, so nahm die Flüssigkeit schon bei gelindem Erhitzen eine blaugraue Färbung an; weiterhin trat vollständige Ausflockung ein und ein Hydrosol wurde in diesen Fällen nicht einmal vorübergehend erhalten.[1])

Auch diese beschriebenen Hydrosole zeigen Hydroperoxyd gegenüber katalysierende Eigenschaften, die aber aus dem schon früher angegebenen Grunde messend nicht verfolgt wurden.

[1]) (Anm. während der Korrektur).

Ich habe die von Hrn. Dr. G. Hofmeier dargestellten Hydrosole neuerdings auf ihr Verhalten gegen Salzsäure untersucht, und die merkwürdige Tatsache konstatieren müssen, daß einzelne der oben angeführten 3 Hydrosole in warmer Salzsäure glatt löslich waren, andere aber durch die Einwirkung der Säure nur zerstört wurden. In den erstgenannten Fällen war also vollständige Oxydation eingetreten, während sich sonst die Hydrosole gehalten hatten. Einen Grund für dieses verschiedenartige Verhalten kann ich heute noch nicht angeben. A. Gutbier.

Über das Gingergrasöl;

von

H. Walbaum und **O. Hüthig.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel und Co. in Miltitz bei Leipzig.)

Das im Handel unter dem Namen Gingergrasöl bekannte, in der Parfümerie verwendete ätherische Öl wird im Innern Indiens dargestellt und über Bombay den verschiedenen Verbrauchsplätzen Europas zugeführt. Weder über die Stammpflanze, noch über den eigentlichen Produktionsort dieses schon seit vielen Jahren bekannten Öles haben wir bis jetzt das geringste ermitteln können. Man hatte bisher diesem oft mit Mineralöl und anderen wertloseren Stoffen verfälschten Öle wenig Beachtung geschenkt, und das mit dem indischen Palmarosaöl aus derselben Handelsquelle und in der gleichen Verpackung wie dieses auf den Markt kommende Produkt nur für eine geringere Sorte Palmarosaöl angesehen. Nach den Ergebnissen unserer Untersuchung ist diese Annahme nicht mehr aufrecht zu erhalten; denn die Zusammensetzung des Öles weicht von der des Palmarosaöles so sehr ab, daß man nicht nur von einem Unterschied in der Qualität sprechen kann, sondern für beide Öle verschiedene Stammpflanzen annehmen muß.

Im Jahre 1896 beschäftigten sich E. Gildemeister und K. Stephan[1]) mit dem Gingergrasöle und wiesen darin Phellandren nach. Seitdem ist das Öl nicht wieder untersucht worden, wohl aber wurde bei der fortlaufenden Kontrolle der im Handel befindlichen ätherischen Ole im hiesigen Laboratorium beobachtet, das seit einigen Jahren grobe Verfälschungen bei diesem Produkt nur noch selten vorkamen, vielmehr dies früher so vernachlässigte Öl jetzt trotz seines niedrigen Preises dauernd in guter, gleich bleibender Beschaffenheit zu haben war. Für die noch ausstehende genauere

[1]) Arch. Pharm. 234, 326 (1896).

Untersuchung des Gingergrasöles schien daher gerade jetzt der Zeitpunkt gekommen.[1])

Was die Konstanten des Gingergrasöles anbetrifft, so ergaben die an verschiedenen Ölen des Handels vorgenommenen Bestimmungen Werte, die zwischen folgenden Zahlen schwankten:

$d_{15}°$ 0,9277 bis 0,9458;
α_D — 29° 25′ bis + 22° 40′;
S. Z. 0,9 bis 3,2;
E. Z. 9,5 bis 24;
V. Z. nach der Acetylierung 130 bis 172.

Das Öl löst sich in einem Volumen 80 prozent. und in zwei bis drei Volumen 70 prozent. Alkohols.

Innerhalb dieser Grenzen lagen auch die Konstanten des Öles, welches zu unserer Untersuchung diente. Bei 5—6 mm Druck destillierte das Öl, abgesehen von dem wasserhaltigen Vorlauf, zwischen 50°—100°. In den niedrigst siedenden Fraktionen ließen sich folgende Terpene nachweisen.

d-α-Phellandren.

Von diesem schon früher aufgefundenen Kohlenwasserstoff wurde die rechtsdrehende Modifikation beobachtet. Der Siedepunkt lag bei 175°—176°; $d_{15°}$ 0,8565; α_D + 44° 40′. Mit Natriumnitrit und Eisessig erhielten wir in sehr mäßiger Ausbeute ein bei 120° schmelzendes Phellandrennitrit. Nach den neueren Untersuchungen von O Wallach[2]) kommt das Nitrit mit dem höheren Schmelzpunkt dem α-Phellandren zu; das Nitrit des β-Phellandrens schmilzt nicht über 102°.

Dipenten und d-Limonen.

Diese Terpene fanden sich in den etwas höher als Phellandren siedenden Anteilen. Aus der mehrmals über Natrium destillierten Fraktion vom Siedep. 176°—178° ($d_{15°}$ 0,8499; α_D + 42° 40′) wurde das Dipentennitrosochlorid vom Schmelzp. 103°—104° erhalten, und zum weiteren Nachweis

---

[1]) Vergl. Berichte von Schimmel u. Co., April 1904, 52; Oktober 1904, 41; April 1905, 34; Chemiker Zeitung 28, 1143 (1904).

[2]) Ann. Chem. 336, 9 (1904); O. Schreiner, Pharm. Arch. 4, 90 (1901), Wisconsin.

sowohl in das α-Dipentennitrolbenzylaminderivat vom Schmelzpunkt 110°, als auch in das α-Dipentennitrolpiperidid vom Schmelzp. 153° übergeführt. Beim Bromieren der Fraktion entstand das bei 125° schmelzende Dipententetrabromid. Eine zwischen 178°—180° siedende Fraktion, α_D + 43° 52′, gab ein Nitrosochlorid, welches sich mit Benzylamin und Piperidin zu den entsprechenden Derivaten des Limonens umsetzte. Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen liegen nach Wallach bei 93° und wurden auch im vorliegenden Falle bei 93° gefunden.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$.

Die zwischen 80° und 90° bei 6 mm Druck siedenden Teile des Gingergrasöles bildeten beim Schütteln mit Natriumbisulfitlauge eine unbedeutende Abscheidung einer Doppelverbindung von schleimiger Beschaffenheit. Größere Mengen von dieser Verbindung, die eine Verarbeitung lohnend erscheinen ließen, wurden gelegentlich der Fraktionierung von 50 Kilogramm Gingergrasöl aus den entsprechenden Fraktionen gewonnen. Der aus der durch mehrmaliges Aufschlämmen mit Alkohol und Äther gereinigten Bisulfitverbindung durch Zerlegung mit Sodalösung erhaltene Aldehyd ist ein farbloses Öl von nicht unangenehmem, etwas an Heptylaldehyd und Citronellal erinnernden Geruch. An dem im Vakuum destillierten Aldehyd beobachteten wir folgende Konstanten:

Siedep. 76°—78° bei 5 mm; 221°—224° bei 754 mm.

d_{15}° 0,9351; $\alpha_D \pm 0°$; $n_{D20°}$ 1,47348.

Zur näheren Kennzeichnung der Verbindung stellten wir eine Reihe von Derivaten dar, die sämtlich ohne Schwierigkeit nach den üblichen Methoden erhalten wurden.

Das Semicarbazon schmilzt bei 169°—170°, das Oxim bei 115°—116°, das Phenylhydrazon bei 63°. Weniger geeignet zum Nachweis sind wegen der hohen Schmelzpunkte das Semioxamazon vom Schmelzp. 244°—245° und die Naphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 261°.

Die Analyse des Semicarbazons ergab, daß dem Aldehyd die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

0,1687 g Substanz gaben 0,3906 g CO_2 und 0,1383 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$:	Gefunden:
C	63,16	63,15 %
H	9,09	9,11 „.

Dieser Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ zeichnet sich dadurch aus, daß er sehr leicht durch Oxydation in die ihm zugehörige Säure $C_{10}H_{16}O_2$ übergeht.

Die Neigung, sich zu oxydieren, ist so groß, daß er schon bei längerem Stehen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff zu einer blätterig kristallinischen Masse erstarrt.

Die bei 106°—107° schmelzenden Kristalle sind nichts anderes als die auch durch Oxydation mit Silberoxyd aus dem Aldehyd entstehende Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Bei 4 mm Druck siedet diese Säure von 133°—135°; sie findet sich auch unter den Säuren, die sich auf Zusatz von Schwefelsäure aus den Verseifungslaugen des Gingergrasöles abscheiden. Die Analyse der aus dem Aldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd erhaltenen Säure sowie ihres Silbersalzes gaben folgende Werte:

0,1795 g Substanz gaben 0,4706 g CO_2 und 0,1544 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	71,43	71,50 %
H	9,52	9,56 „.

0,2253 g Silbersalz gaben 0,0885 g Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	39,27	39,27 %.

Die aus der Verseifungslauge des Gingergrasöles erhaltene Säure vom nämlichen Schmelzpunkt lieferte ein Silbersalz vom gleichen Silbergehalt.

0,3912 g Silbersalz gaben 0,1520 g = 38,90 % Ag.

Die Säure enthält eine Doppelbindung, denn sie addiert zwei Atome Brom.

Unter Berücksichtigung des hohen spezifischen Gewichtes ist also anzunehmen, daß Säure und Aldehyd ringförmige Bindung haben. Das auf Zusatz von Br zur Chloroformlösung der Säure erhaltene Bromid bildet schöne seideglänzende Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 116°—117° schmolzen.

0,1830 g des Bromides gaben 0,2104 g AgBr (nach Carius).

	Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	48,78	48,91 %.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung oder besser durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig ließ sich der Aldehyd mit einer Ausbeute von etwa 40 % zu

einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ reduzieren. Das bei der Zinkstaubreduktion erhaltene Acetat dieses Alkohols ist eine fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 98°—102° bei 4 mm Druck. Durch Verseifung des Acetats mit alkoholischem Kali und Abdestillieren des freien Alkohols mit Wasserdampf wurde der neue Alkohol als ein dickliches Öl von angenehmem Geruch und folgenden Konstanten erhalten:

Siedep. 89°—91° bei 4 mm; 286°—238° bei 755 mm Druck.

$d_{15°}$ 0,9419; $\alpha_D \pm 0°$; $n_{D_{15°}}$ 1,48652.

Das sich mit Phenylisocyanat leicht bildende Phenylurethan hat den Schmelzp. 100°—101°. Aus der Analyse desselben ergibt sich für den Alkohol die Formel $C_{10}H_{18}O$.

0,1613 g Substanz gaben 0,4403 g CO_2 und 0,1226 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
C	74,70	74,46 %
H	8,44	8,44 „.

Das durch Umsetzung mit Diphenylcarbaminchlorid und Pyridin aus dem Alkohol gewonnene Diphenylurethan schmilzt bei 84°—86°. Die Menge des sich im Gingergrasöl vorfindenden Aldehydes ist äußerst gering. Wir schätzen sie nach den erhaltenen Ausbeuten auf ungefähr 0,2 %.

i-Carvon.

Bei einigen Fraktionen des Gingergrasöles machte sich ein kümmelartiger Geruch besonders bemerkbar. Auch ließ sich aus ihnen mit Semicarbazid ein kristallisierendes Semicarbazon isolieren, welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ein Öl von lebhaft an Carvon erinnerndem Geruch abspaltete. Um dieses Keton in größerer Menge zu gewinnen, wurde ein von Sadtler[1]) zur quantitativen Bestimmung von Carvon vorgeschlagenes Verfahren benutzt, welches in der Weise gehandhabt wird, daß man die das Keton enthaltende Fraktion mit warmer, neutraler, 25 prozent. Natriumsulfitlösung schüttelt und dafür Sorge trägt, daß die bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf das Keton freiwerdende Natronlauge durch Zusatz von kleinen Mengen Essigsäure neutralisiert wird. Als Indikator dient Phenolphtalein. Nach Behandlung

[1]) Journ. Soc. chem. Industry 23, 303 (1904).

einer bei 5 mm Druck von 80°—83,5° siedenden Fraktion des Gingergrasöls in der angegebenen Weise wurden die nicht mit der Sulfitlösung in Reaktion getretenen Ölanteile von der Lauge getrennt und aus letzterer durch Erwärmen mit Sodalösung das gebundene Keton in Freiheit gesetzt.

Das mit Wasserdampf abdestillierte Keton hatte reinen Carvongeruch und erwies sich als schwach aktives Carvon.

Siedep. 230°—231° bei mittlerem Barometerstand.
„ 85°—85,5° bei 5 mm Druck.

$d_{15°}$ 0,9645; α_D + 10° 43′; $n_{D20°}$ 1,50080.

Durch Umsetzung mit Hydroxylamin und Semicarbazid wurden daraus die Derivate des inaktiven Carvons erhalten.[1]) Das Oxim schmolz bei 93°—94°, das Semicarbazon bei 153° bis 154°. Aus den Werten der Elementaranalyse des Semicarbazons berechnet sich für das Keton die Formel $C_{10}H_{14}O$.

0,1727 g Substanz gaben 0,4037 g CO_2 und 0,1284 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
C	63,77	63,75 %
H	8,21	8,26 „.

Alkohole.

Geraniol und Dihydrocuminalkohol.

Wie schon aus der hohen Verseifungszahl, die bei der quantitativen Verseifung des acetylierten Gingergrasöles gefunden wird, hervorgeht, enthält das Öl beträchtliche Mengen, etwa 50—60 %, alkoholischer Bestandteile. Diese finden sich hauptsächlich in der bei 5 mm zwischen 85°—95° siedenden Fraktion. Um sie von den nicht alkoholischen Anteilen zu trennen, erwies sich folgendes Verfahren als zweckmäßig.

Einige Kilogramm Gingergrasöl wurden mit alkoholischem Kali verseift, das verseifte Öl mit Wasserdampf abdestilliert und im Vakuum rektifiziert. Zu einem Gemisch von 4 Teilen der bei 85° bis 95° unter 5 mm Druck siedenden Fraktion mit 2 Teilen Benzol und 2 Teilen Pyridin ließen wir sodann unter beständigem Umrühren 3,5 Teile Benzoylchlorid langsam hinzutropfen. Das Reaktionsgemisch, welches nunmehr die alkoholischen Bestandteile des Öles in Form der

[1]) A. Baeyer, Ber. 28, 640 (1895).

schwer flüchtigen Benzoësäureester enthält, wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und Sodalösung so lange mit Wasserdampf ausdestilliert, als noch nennenswerte Mengen unveresterter Bestandteile übergingen. Aus dem nach der Dampfdestillation zurückgebliebenen Estergemisch erhält man die Alkohole durch Verseifung der Ester mit alkoholischem Kali und Abdestillieren der freien Alkohole mit Wasserdampf. Das Produkt siedet im Vakuum zwischen 95°—100° bei 5 mm und erwies sich bei weiterer Untersuchung in der Hauptsache als ein Gemenge von zwei Alkoholen, nämlich Geraniol und einem uns bis dahin noch nicht bekannten Alkohol der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Es zeigte sich, daß das Mengenverhältnis dieser beiden Bestandteile bei den verschiedenen untersuchten Ölen schwankte, in allen Fällen aber der Alkohol $C_{10}H_{16}O$ der Hauptbestandteil war. Zur Isolierung des Geraniols diente die Chlorcalciummethode, da die Siedepunkte der beiden Alkohole so nahe bei einander lagen, daß eine Trennung durch fraktionierte Destillation unmöglich war.

Zu dem Zweck wurde das Alkoholgemisch mit trocknem, gepulverten Chlorcalcium zu einem dicken Brei angerührt und nach längerem Stehen im Exsikkator mit Petroläther verrieben und abgesaugt. Der Filterrückstand, welcher neben Chlorcalcium die feste Verbindung des Geraniols mit Chlorcalcium enthält, wurde nach genügendem Auswaschen mit Petroläther mit Wasser versetzt, wobei die Chlorcalciumverbindung des Geraniols sich sofort unter Abscheidung von Geraniol zerlegt. Das nach dem Waschen mit Wasser als ein farbloses Öl vom Siedep. 229°—230° erhaltene, reine Geraniol lieferte ein Diphenylurethan vom Schmelzp. 82° und bei der Oxydation mit Chromsäure Citral. Letzteres gab die β-Citrylnaphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 197°.

Da der Alkohol $C_{10}H_{16}O$ sich ebensowenig mit Phtalsäureanhydrid wie mit Chlorcalcium vereinigt, so kann zur Abscheidung des Geraniols auch das Phtalsäureanhydridverfahren benutzt werden. Wenn man einige Stunden lang das Alkoholgemisch mit dem gleichen Gewichtsteil Phtalsäureanhydrid und Benzol auf dem Wasserbade erhitzt, so verbindet sich das vorhandene Geraniol zum größten Teil mit dem Säureanhydrid zum sauren Geranylphtalsäureester, der durch

Ausschütteln mit heißer Sodalösung entfernt wird, während man den unverändert gebliebenen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ durch Destillation im Vakuum vom Benzol trennt. Eine vollkommene Abscheidung des Geraniols gelingt aber weder auf die eine, noch auf die andere Weise.

Um den noch vorhandenen Rest des Geraniols zu entfernen, bedienten wir uns starker Ameisensäure, welche in der Wärme auf Geraniol wasserentziehend einwirkt, und diesen Alkohol in Terpene und Polyterpene überführt. Nun reagiert zwar Ameisensäure auf den Alkohol $C_{10}H_{16}O$ im gleichen Sinne unter Bildung von Cymol; jedoch tritt hier die Wasserabspaltung bei Anwendung 90prozent. Ameisensäure weniger energisch ein. Es wurde demgemäß ein Teil der zuvor mit Phtalsäureanhydrid behandelten Fraktion mit zwei Teilen 90prozent. Ameisensäure auf dem Wasserbade auf 80° angewärmt. Nach dem Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser war es notwendig, dasselbe mit etwas alkoholischem Kali zu kochen, um den gleichzeitig bei der Reaktion entstandenen Ameisenester des Alkohols $C_{10}H_{16}O$ zu zerlegen. Durch Destillation mit Wasserdampf und Fraktionierung im Vakuum wurde dann der Alkohol als ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl von eigenartigem, an Linalool und Terpineol erinnernden Geruch und folgenden Konstanten erhalten:

Siedep. 226°—227° bei 767 mm Druck.
Siedep. 92°—93,5° bei 5 mm Druck.

$d_{15°}$ 0,9510; α_D — 13° 18′; $n_{D20°}$ 1,49629.

Dieser Alkohol kommt im Gingergrasöl sowohl in der rechtsdrehenden, als auch in der linksdrehenden optischen Modifikation vor. Bei Verarbeitung von Gingergrasöl, welches den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ablenkte, erhielten wir den Alkohol mit folgenden Konstanten:

Siedep. 228°—229° bei 755 mm Druck.
Siedep. 94°—96° bei 4—5 mm Druck.

$d_{15°}$ 0,9536; α_D + 12° 5′; $n_{D20°}$ 1,49761.

Die Analyse ergab für den Alkohol die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$.

0,1424 g Substanz gaben 0,4108 g CO_2 und 0,1352 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C	78,95	78,68 %
H	10,52	10,55 „.

Ob es uns gelungen ist, den Alkohol vollkommen frei von Geraniol darzustellen, läßt sich nicht bestimmt sagen, da wir bis jetzt keine kristallisierbaren Derivate, welche zur weiteren Reinigung und Abscheidung des Alkohols geeignet wären, gewinnen konnten.

Unsere Versuche, mit Hilfe von Benzolsulfochlorid oder Nitrobenzoylchlorid unter Anwendung von Pyridin zu festen Estern zu gelangen, waren erfolglos. Ebenso mißlang die Bildung des Brenztraubensäureesters nach dem Verfahren von Bouveault.[1]) Auch bei Einwirkung von Phenylisocyanat und Diphenylcarbaminchlorid wurden nur flüssige Produkte erhalten.

Aus der Analyse des in der angegebenen Weise gereinigten Alkohols, sowie namentlich aus den Abbauprodukten ergibt sich jedoch mit Sicherheit, daß ihm die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

Im Einklang hiermit steht zunächst die schon erwähnte Bildung von p-Cymol beim Erwärmen des Alkohols mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. alkoholischer Schwefelsäure, Chlorzink oder konzentrierter Ameisensäure. Dieser Kohlenwasserstoff wurde auch erhalten durch Erhitzen des Alkohols mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 200°. In allen Fällen verläuft die Reaktion nicht glatt; es entstehen harzige, mit Wasserdampf schwer flüchtige Nebenprodukte.

Um den Übergang des Alkohols in Cymol zu zeigen, kann man folgendermaßen verfahren. Ein Teil des Alkohols wird mit 2 Teilen 90—100prozent. Ameisensäure zum Sieden erhitzt, wobei alsbald durch Wasserabspaltung Trübung der Flüssigkeit eintritt. Nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffes mit Wasserdampf wird derselbe durch Schütteln mit 1—2prozent. Kaliumpermanganatlösung in der Kälte weiter gereinigt.[2])

[1]) Compt. rend. **138**, 894 (1904).

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **66**, 50 (1902).

Das über Natrium destillierte p-Cymol hatte folgende physikalische Eigenschaften:

Siedep. 175°—176°; $d_{15°}$ 0,8608; α_D + 0° 4′; $n_{D20°}$ 1,48935.

Durch Oxydation mit 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung in der Wärme wurde es in Terephtalsäure und p-Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmelzp. 155°—156° übergeführt.

Beim Erwärmen des Alkohols mit Chlorzink oder Brenztraubensäure entsteht außer Cymol noch ein anderes Umwandlungsprodukt, welches im Geruch sehr an Pinol erinnert und zwischen 185°—200° siedet. Mit Jodol gab dieser Körper, ähnlich dem Cineol, ein kristallisierendes Additionsprodukt. Die Verbindung schmolz bei 169°—170°; das Jodol-Cineol schmilzt bei 112°. Auf die nähere Untersuchung dieses aus dem Alkohol unter der Einwirkung des Chlorzinks wahrscheinlich durch Atomverschiebung entstehenden Körpers sind wir nicht eingegangen.

Weiteren Aufschluß über die Konstitution des Alkohols $C_{10}H_{16}O$ lieferte die Oxydation desselben mit der berechneten Menge Chromsäure (Beckmannsche Mischung), bei Wasserbadtemperatur.

Hierbei entsteht ein Aldehyd $C_{10}H_{14}O$. Der Alkohol ist also ein primärer Alkohol. Der Aldehyd erinnert im Geruch an Cuminaldehyd, und ist, wie im Nachfolgenden gezeigt werden wird, ein Dihydrocuminaldehyd.

Aus der Bildung des Dihydrocuminaldehydes folgt, daß der Alkohol $C_{10}H_{16}O$ ein Dihydrocuminalkohol ist.

Der durch die Bisulfitverbindung gereinigte Aldehyd hatte folgende physikalischen Konstanten:

Siedep. 235° bei 755 mm Druck.
Siedep. 85° bei 4 mm Druck.

$d_{15°}$ 0,9698; α_D — 37° 54′; $n_{D20°}$ 1,50702.

Das Semicarbazon schmilzt, aus Alkohol kristallisiert, bei 198°—198,5°, das Semioxamazon bei 228°.

Die Analyse des ersteren ergibt für den Aldehyd die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$.

0,1733 g Substanz gaben 0,4028 g CO_2 und 0,1272 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
C	63,77	63,39 %
H	8,21	8,15 „.

An der Luft oxydiert sich der Aldehyd sehr langsam. Durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung geht er in die zugehörige Säure $C_{10}H_{14}O_2$ über vom Schmelzpunkt 130° bis 131°. Dieselbe Säure wird bei der Behandlung des Alkohols mit Chromsäure als zweites Oxydationsprodukt erhalten. Um sie in der für die weitere Untersuchung ausreichenden Menge zu gewinnen, mußten, da die Ausbeute schlecht war, ziemlich bedeutende Quantitäten des Alkohols $C_{10}H_{16}O$ verarbeitet werden.

Zur Oxydation von 100 g Alkohol wurden 3 l einer Chromsäuremischung von folgender Zusammensetzung (520 g Natriumbichromat, 600 g konz. Schwefelsäure, 3 kg Wasser) verwendet und nach beendeter Reaktion die grünen Oxydationsflüssigkeiten mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Ätherextrakt wurde mit Wasserdampf der unverändert gebliebene Alkohol und der entstandene Aldehyd herausdestilliert und der Rückstand, welcher die entstandene Säure teils als Ester enthält, mit alkoholischem Kali gekocht. Die Verseifungslauge scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein dickes braunes Öl ab, von dem der zwischen 170°—190° bei 10 mm siedende Anteil zu blättrigen Kristallen erstarrt. Die aus verdünntem Alkohol umkristallisierten Blättchen schmelzen bei 130°—131°; sie sind mit der durch Oxydation des Aldehydes erhaltenen Säure von gleichem Schmelzpunkt identisch, wie sich beim Zusammenschmelzen beider Präparate ergab.

Durch die Analyse wurde für die Säure die erwartete Zusammensetzung ermittelt.

0,1698 g Substanz gaben 0,4484 g CO_2 und 0,1278 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	72,19	72,03 %
H	8,43	8,36 „ .

Auch das umkristallisierte Silbersalz der Säure hatte den berechneten Silbergehalt.

0,2575 g Silbersalz enthielten 0.1006 g Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	39,34	39,07 %.

War die bei dem ausgesprochenen Cumingeruch des Aldehydes $C_{10}H_{14}O$ naheliegende Vermutung, daß derselbe ein Dihydrocuminaldehyd sei, richtig, so mußte die aus ihm

erhaltene Säure eine Dihydrocuminsäure sein. Eine Dihydrocuminsäure vom Schmelzpunkt 131° entsteht nun nach A. Baeyer und Villiger[1]) durch Wasserabspaltung aus Nopinsäure. Da die Angaben über den Schmelzpunkt und die Löslichkeit dieser Säure mit den Eigenschaften der unsrigen übereinstimmten, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß wir die Baeyersche Dihydrocuminsäure in Händen hatten. Diese Säure soll sich durch Kochen mit einer wäßrigen Ferricyankalilösung leicht zu Cuminsäure oxydieren lassen. Wir bemühten uns daher, unsere Säure ebenfalls durch Oxydation mit diesem Reagens in Cuminsäure überzuführen.

Die mehrmals nach der Vorschrift von A. Baeyer und Villiger wiederholten Versuche blieben jedoch erfolglos. Die Säure wurde stets unverändert wieder gewonnen. Bei der alsdann vorgenommenen Darstellung der Bayerschen Dihydrocuminsäure aus Nopinsäure zeigte sich, daß diese zwar mit der unsrigen im Schmelzpunkt übereinstimmt, aber doch von ihr verschieden ist. Denn jene bildet in Eisessiglösung mit einem Molekül Bromwasserstoff ein Additionsprodukt vom Schmelzp. 154°—155°, unsere Säure dagegen unter den gleichen Bedingungen ein Hydrobromid vom Schmelzp. 175°.[2])

Analyse des Bromwasserstoffadditionsproduktes vom Schmelzp. 175°.[3])

0,2051 g Substanz gaben 0,1536 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}BrO_2$:	Gefunden:
Br	32,89	32,03 %.

Ferner konnte man beim Zusammenschmelzen der beiden Dihydrocuminsäuren eine geringe Depression des Schmelzpunktes wahrnehmen.

War demnach die aus dem Alkohol $C_{10}H_{16}O$ erhaltene Säure nicht identisch mit der Dihydrocuminsäure von Baeyer, so ließ sich dennoch der Beweis bringen, daß dieselbe eine

---

[1]) Ber. 29, 1926 (1896).

[2]) Auch die von Baeyer und Villiger aus Nopinsäure in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von Bromwasserstoff dargestellte Bromtetrahydrocuminsäure vom Schmelzp. 175° ist nicht identisch mit dem aus unserer Dihydrocuminsäure entstehenden Hydrobromid vom gleichen Schmelzpunkt, wie sich beim Schmelzen eines Gemisches aus den beiden Körpern zeigte.

Dihydrocuminsäure ist, und zwar durch Behandlung mit Salpetersäure. Bei vorsichtigem Erwärmen derselben mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, bis die Entwicklung brauner Dämpfe auftrat, entstand Cuminsäure. Die Ausbeute an dieser Säure, deren Entstehung aus der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ sich durch Aboxydation zweier Wasserstoffatome leicht erklärt, war nur gering, da stets viel Verharzung eintrat. Immerhin genügte die erhaltene Menge, um sie durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 30prozent. Alkohol zu reinigen und die Übereinstimmung mit Cuminsäure aus Cuminaldehyd durch ihren Schmelzp. 116°—117° und ihr weiteres Verhalten sicher zu stellen.

Beim Eintragen der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure tritt sowohl Oxydation zu Cuminsäure, als auch Nitrierung ein[1]), und man erhält schwach gelb gefärbte Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 158° schmolzen und sich als die 3-Nitrocuminsäure erwiesen.[2])

Man hat beobachtet, daß sich beim Glühen dieser Säure mit Barythydrat Skatol bildet.[2]) Wir konnten ebenfalls deutlichen Skatolgeruch wahrnehmen, als wir diese Reaktion mit unserer Nitrosäure ausführten.

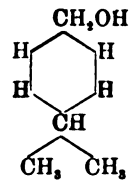
Die Bildung von Cuminsäure aus den Oxydationsprodukten des Alkohols $C_{10}H_{16}O$ ist somit erwiesen, und da kein Grund zu der Annahme vorzuliegen scheint, daß im Verlauf der verschiedenen Reaktionen, die von dem Alkohol über den Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ und die Säure $C_{10}H_{14}O_2$ zur Cuminsäure führen, besondere Änderungen in den Bindungsverhältnissen des Moleküls eintreten, so halten wir den Alkohol $C_{10}H_{16}O$ für einen Dihydrocuminalkohol.

Was nun die Konstitution dieses Alkohols anbetrifft, so folgt aus obigen Resultaten zunächst nur, daß ihm die Atomgruppierung des Cuminalkohols

---

[1]) Ähnlich verhält sich m-Dihydroxylol, welches durch rauchende Salpetersäure in Nitroxylole übergeht. Wallach, Ann. Chem. 258, 329.

[2]) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. Bd. II. S. 1387.



zu Grunde liegt.

Unsere mehrmals wiederholten Versuche, durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung bei Eiskühlung zu Abbauprodukten zu gelangen, die einen Rückschluß auf die Lage der beiden Wasserstoffatome, durch die unser Dihydrocuminalkohol sich vom Cuminalkohol unterscheidet, zulassen, waren leider ohne Erfolg.

Bei Anwendung 1 prozent. Kaliumpermanganatlösung entstand aus dem Alkohol ein Glykol, welches nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Stärkere Lösungen zerstörten sowohl den Alkohol, als auch die Dihydrocuminsäure fast vollständig, sodaß nur Kohlensäure und kleine Mengen öliger Produkte, deren Natur sich nicht feststellen ließ, in den Oxydationslaugen nachweisbar waren.

Der Dihydrocuminalkohol des Gingergrasöls ist bis jetzt in anderen ätherischen Ölen noch nicht gefunden worden. Mit dem einzigen bekannten, von Semmler[1]) gelegentlich seiner Arbeiten über das Sabinen aus Sabinenglykol erhaltenen Dihydrocuminalkohol, scheint er nicht identisch zu sein, denn die Konstanten der beiden Verbindungen weichen nach den vorliegenden Beobachtungen zu sehr von einander ab.

Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid bildet der Dihydrocuminalkohol des Gingergrasöls ein Acetat von charakteristischem Krauseminzgeruch. Die Konstanten der 97,71% $C_{10}H_{15}O.COCH_3$ enthaltenden Hauptfraktion waren folgende:

Siedep. 90°—91° bei 4 mm Druck.

$d_{15°}$ 0,9725; α_D — 4° 30′; $n_{D20°}$ 1,47615; E. Z. 282.

Wird der Dihydrocuminalkohol in amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, so entsteht ein Tetrahydrocuminalkohol.

In eine siedende Lösung von 40 g Dihydrocuminalkohol in 400 g Amylalkohol wurden 36 g Natrium eingetragen, und

[1]) Ber. 33, 1465 (1900).

nach Beendigung der Reaktion das mit Wasser ausgewaschene Alkoholgemisch fraktioniert.

Der Tetrahydrocuminalkohol riecht ähnlich wie der Dihydrocuminalkohol und hat folgende Konstanten:

Siedep. 216°—218° bei mittlerem Druck.
Siedep. 79°—80° bei 5 mm Druck.
$d_{15°}$ 0,9419.

Aus der Analyse des Phenylurethans, welches bei 85° bis 86° schmilzt, folgt für den Alkohol die Formel $C_{10}H_{18}O$.

0,1820 g Substanz gaben 0,4967 g CO_2 und 0,1402 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
C	74,70	74,43 %
H	8,44	8,56 „.

Unsere Untersuchung des Gingergrasöles hat somit ergeben, daß dieses Öl im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzt ist:

d-α-Phellandren, d-Limonen, Dipenten, Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, i-Carvon, Geraniol und Dihydrocuminalkohol.

Miltitz, den 31. März 1905.

Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.

Über die Akroleïndarstellung nach dem Borsäureverfahren;

von

Georg Lockemann und **Otto Liesche.**

Der erste, welcher ein brauchbares Verfahren zur Darstellung des Akroleïns angegeben hat, ist Jos. Redtenbacher.[1]) Er wurde bei seinen Arbeiten über fette Säuren im Liebigschen Laboratorium darauf geführt, und machte sich zur Aufgabe, „die Natur dieser riechenden Substanz zu studieren. Wenige hatten sich früher damit beschäftigt; der fürchterliche Geruch war zum Teil Ursache daran" (a. a. O. S. 113).[2]) Durch eingehende und mühevolle Versuche gewann er die Erkenntnis, daß das Akroleïn ein Aldehyd ist von der Zusammensetzung C_3H_4O, welcher aus dem Glycerin durch Abgabe von 2 Mol. H_2O entsteht.

Von mehreren Darstellungsmethoden bezeichnet Redtenbacher schließlich als die beste das Erhitzen von Glycerin mit saurem schwefelsauren Kalium im Überschusse. Das aus einer wäßrigen und einer öligen Schicht bestehende Destillat wird mit Bleiglätte bis zum Verschwinden der sauren Reaktion (als Nebenprodukte entstehen schweflige Säure und Akrylsäure) digeriert und aus dem Wasserbade rektifiziert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium destilliert das Akroleïn bei 52°—53°.[3])

Dieses Verfahren wurde nun in der Folge von anderen Chemikern häufig angewendet und in mancher Beziehung modifiziert[4]), ohne daß es in wesentlichen Punkten verändert

[1]) Ann. Chem. 47, 113—148 (1843).

[2]) Vergl. Pelouze, Ann. Chem. 19, 212 (1836); Hess, das. 20, 9—27 (1836); Brandes, Archiv Pharm., Bd. 65.

[3]) Hübner u. Geuther, Ann. Chem. 114, 36 (1860) geben als genauen Siedep. 52,4° an.

[4]) Geuther u. Cartmell, Ann. Chem. 112, 2 (1855); Hübner

wäre. In größtem Maßstabe wurde auf diese Weise im Jahre 1887 für E. Fischers Arbeiten über Zuckersynthesen in der Fabrik vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst Akroleïn dargestellt, indem 12,5 kg Glycerin auf einmal zur Verarbeitung kamen, welche 1700 g Akroleïn lieferten.[1]) Jedoch traten bei dieser Darstellungsart verschiedene Übelstände auf, die bei öfterem Bedarf an Akroleïn den Wunsch nach einer besseren Methode wachriefen. So wirkt die beim Erhitzen entstehende freie Schwefelsäure oxydierend auf die organische Substanz ein, und in das Destillat gehen große Mengen schwefliger Säure[2]) über, welche durch Zusatz basischer Mittel, wie Bleioxyd, entfernt werden muß. Dadurch wird aber wiederum die Polymerisierbarkeit des Akroleïns begünstigt, die Ausbeute an reinem Akroleïn sehr verringert, und man muß sich mit 24—27 % der theoretisch berechneten Menge begnügen.

Im Fischerschen Laboratorium wurde denn auch später von Wohl und Neuberg[3]) ein anderes, angeblich ergiebigeres Darstellungsverfahren ausgearbeitet. Als wasserentziehendes Mittel wandten dieselben an Stelle des Kaliumbisulfats zunächst Borsäureanhydrid an, bis dann weitere Versuche zeigten daß auch die wohlfeilere Borsäure selbst mit wesentlich gleichem Erfolge benutzt werden kann.

Nach Wohl und Neuberg verfährt man folgendermaßen: $^1/_2$ kg Glycerin wird mit $^1/_3$ kg kristallisierter Borsäure in einer Metallretorte von ca. 3 l Inhalt zunächst bei geöffnetem Deckel erhitzt, solange Wasserdämpfe entweichen, und bis sich die Masse zu schwärzen beginnt; nach dem Erkalten wird die Retorte geschlossen, unter kräftigem Erhitzen das Akroleïn in etwa $^3/_4$ Stunden abdestilliert und in einer mit dem Kühlrohr dicht verbundenen, durch Kältemischung gekühlten Vorlage

---

u. Geuther, Ann. Chem. **114**, 35 (1859); Claus, das. Suppl. II, 117 (1862); Aronstein, das. Suppl. III, 180 (1864); van Romburgh, Bull. Soc. chim. **36**, 550 (1881); Griner, Ann. Chim. Phys. [6] **26**, 367 (1892); Wöhlk, dies. Journ. [2] **61**, 200 (1900).

[1]) E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 3388 (1887).

[2]) Der von Griner (Ann. Chim. Phys. **26**, 367 (1892) empfohlene Zusatz von neutralem Kaliumsulfat zu dem Reaktionsgemisch scheint die Entwickelung der schwefligen Säure auch nicht ganz zu verhindern, wie eine nach Griners Vorschrift ausgeführte Destillation ergab.

[3]) Wohl u. Neuberg, Ber. **32**, 1352 (1899).

aufgefangen. Auf diese Weise erhielten Wohl und Neuberg ca. 50 % der theoretischen Ausbeute an gereinigtem Akroleïn, welches sich durch seine große Beständigkeit dem nach dem älteren Verfahren hergestellten, so sehr zur Polymerisation neigenden Produkte gegenüber auszeichnete.[1])

Aus vorliegender Arbeit wird sich ergeben, daß diese Haltbarkeit nicht, wie Wohl und Neuberg annehmen, durch eine hervorragende Reinheit des erhaltenen Akroleïns, vielmehr durch die Gegenwart eines bei der Darstellung entstehenden Nebenproduktes bedingt wird. Die Anregung zu dieser Untersuchung verdanken wir der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh., welche sich mit der Darstellung von Akroleïn zur Bereitung desinfizierender und antiseptischer Mittel beschäftigte.[2]) Bei der Verwendung des Wohlschen Darstellungsverfahrens erhielt man Produkte, die zum großen Teil beträchtlich niedriger siedeten als Akroleïn, so z. B. Fraktionen von 34°, 44°, 48°. Während diese niedriger siedenden Anteile an Geruch dem Akroleïn völlig glichen, unterschieden sie sich doch dadurch deutlich von demselben, daß die Disakrylbildung um so weniger auftrat, je niedriger der Siedepunkt lag. Einige Bestimmungen des Molekulargewichts, sowie der Aufnahmefähigkeit für Salzsäure hatten dem Akroleïn nahezu entsprechende Resultate ergeben, sodaß die Vermutung einigermaßen berechtigt erschien, in diesen niedriger siedenden Flüssigkeiten könnten vielleicht ein oder mehrere Isomere des Akroleïns vorliegen, zumal die herrschenden Anschauungen über die molekulare Struktur von Kohlenstoffverbindungen die Existenz noch einiger bis jetzt nicht bekannter Verbindungen von der empirischen Formel des Akroleïns C_3H_4O möglich

[1]) C. Neuberg, Dissertation, Berlin 1900, S. 26: „Das so hergestellte Akroleïn besitzt zwar eine schwach gelbliche Farbe, die sich durch wiederholte Destillation nicht entfernen läßt, ist aber sonst völlig rein, wie die Analyse zeigt. Gegenüber dem nach der alten Methode gewonnenen Produkt zeigt es eine bemerkenswerte Beständigkeit bei der Aufbewahrung."

[2]) Koch u. Fuchs, Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, 26, 560 (Chem. Centralbl. 1900, I, 509). Kalle u. Co. D. R. P. 116974 (Chem. Centralbl. 1901, I, 155); D. R. P. 112884 (Chem. Centralbl. 1902, I, 899); Zusatzpatent 131399 (Chem. Centralbl. 1902, I, 1342). D. R. P. 109053 (Chem. Centralbl. 1900, I, 1119).

erscheinen lassen. Außer dem Akroleïn kennt man bisher nur noch zwei Stoffe von der Zusammensetzung C_3H_4O: den Propargylalkohol vom Siedep. 114°—115° und das Allylenoxyd vom Siedep. 62°—63°; beide kommen hier also nicht in Betracht.

Es soll hier auf die theoretisch möglichen Isomeren nicht näher eingegangen werden, da die Untersuchung zu einem anderen Ergebnisse geführt hat; es mußte jedoch hier darauf hingewiesen werden, denn die ganze Arbeit wurde zunächst von dem erwähnten Gesichtspunkte aus begonnen.

Das Material für die ersten Vorversuche lieferte in bereitwilligster Weise die Firma Kalle & Co., wofür wir derselben zu großem Danke verpflichtet sind.

Darstellung von Akroleïn durch Erhitzen von Glycerin und Borsäure.

Zur Darstellung von Akroleïn nach dem Verfahren von Wohl und Neuberg wurde ein ca. 11 l haltender gußeiserner Topf benutzt, dessen aufgeschliffener Deckel in der Mitte ca. 4 cm weit durchbohrt und mit einem gleichweiten, bogenförmig

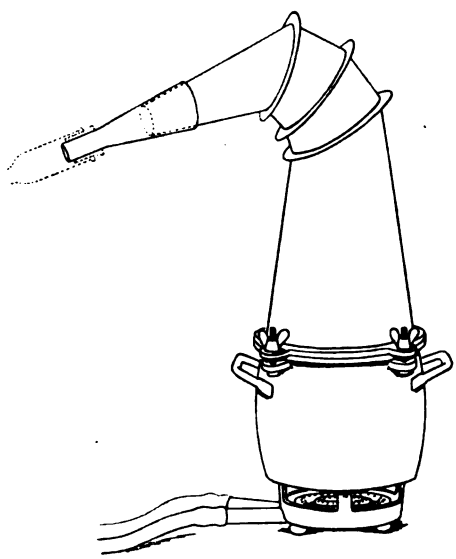


Fig. 1.

gestalteten kupfernen Rohre versehen war. Später, da sich das Rohr als zu eng erwies, (es treten bei dem starken Schäumen der Reaktionsmasse leicht Verstopfungen ein) wurde der Deckel durch einen ca. 45 cm hohen Helm aus starkem Kupferblech ersetzt, der sich vermittels dreier Schrauben unter Anwendung einer Asbestlage mit dem Topf luftdicht verbinden ließ (s. Fig. 1). Nach oben verjüngt sich der Aufsatz, und der schräg nach unten gerichtete Teil mündet in einer 5 cm weiten Öffnung, welche durch ein Übergangsstück mit einem großen Liebigschen Kühler von 1,1 m Länge und 2,5 cm lichter Weite verbunden wurde. Als Vorlage dienten zwei oder drei, mittels gebogener Glasröhren hintereinander geschaltete Woulfesche Flaschen, deren vordere mit einem Vorstoß versehen war, in welchen das untere Ende des Liebigschen Kühlers hineinragte. Alle Verbindungsstellen wurden durch Kork, Asbestpapier und Wasserglas luftdicht gemacht, und der letzte Tubus der Vorlageflaschen durch Gummischlauch mit einem Wasserabflußrohr oder durch Glasrohr mit der Abzugsöffnung des Digestoriums verbunden.

Zum Heizen wurde ein breiter Doppelrundbrenner verwendet, welchem aus zwei halbzölligen Hähnen Leuchtgas zuströmte und dessen Hitze noch durch rings um die Retorte gestellte Ziegelsteine zusammengehalten wurde. Die vorgelegten Woulfeschen Flaschen standen in Eis-Kochsalzmischung.

Bei Anwendung eines auf diese Weise sorgfältig zusammengesetzten Destillierapparates kann man ziemlich beträchtliche Mengen Akroleïn darstellen, ohne durch die Dämpfe desselben im geringsten belästigt zu werden.

Ist jedoch irgend eine Verbindungsstelle ungenügend gedichtet — vor allem kommt es darauf an, daß der Schliff bzw. die Asbestdichtung zwischen Retortentopf und -Helm vollständig schließt — so treten die von den früheren Forschern so sehr betonten Übelstände und Belästigungen in starkem Maße auf, und man hat seine Nachlässigkeit mit mancher schmerzvollen Träne zu büßen.

Bei der Darstellung des Akroleïns wurde nun wiederholt folgendermaßen verfahren:

Ein Gemisch von 1,5 kg Glycerin und 1 kg Borsäure wurde zunächst in offenem Gefäß mit kleineren Flammen so lange

erhitzt, bis alles Wasser verjagt war und die Reaktoinsmasse sich allmählich bräunte (bei ca. 230°). Nach dem Abdrehen der Flammen erstarrte der Inhalt zu einer glasigen dunkelgefärbten Masse.[1]) Nun wurde der Retortenhelm aufgesetzt und, wie oben beschrieben, mit Kühler und Vorlage luftdicht verbunden. Es ist ratsam, mit dem Beginn der Destillation einige Stunden zu warten, da bei sofortigem Weitererhitzen (ohne Abkühlnng der Glycerin-Borsäuremischung) starkes Schäumen eintritt und der Kühler, obwohl von großer Rohrweite, selbst bei Anwendung des weiten und hohen Retortenhelmes, leicht durch übersteigende halbfeste Massen verstopft werden kann; ein Umstand, der bei einiger Unachtsamkeit leicht zu folgenschweren Explosionen führen könnte.

Die Destillation war bei starkem Erhitzen nach 2—3 Stunden beendigt. Bei weitem die größte Menge des Destillates kondensierte sich in einer wässrigen und einer öligen Schicht in der ersten der drei vorgelegten gut gekühlten Woulfeschen Flaschen, ein geringer Teil schied sich noch in der zweiten ab. Anfangs waren die Vorlagen mit je 50 g gekörntem Chlorcalcium versehen, später wurde das Destillat in leeren Gefäßen gesammelt. Die Trennung des Rohproduktes von der unteren wässrigen Schicht geschah entweder im Scheidetrichter — eine Operation, die sich nur im Freien bei einigermaßen starkem Luftzuge ausführen läßt — oder durch Destillation auf dem Wasserbade. In allen Fällen war die Ausbeute an Roh-Akroleïn 250—350 g; das bedeutet bei Glycerin vom spez. Gewicht 1,245 (= 93 %) ungefähr 30—40 % der Theorie.[2])

Diese dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit blieb auch bei monatelangem Aufbewahren in verschlossenen Flaschen völlig klar, ohne eine Spur von festen Polymerisationsprodukten abzuscheiden.

---

[1]) Dieselbe besteht nach den Untersuchungen von H. Schiff (Ann. Chem. Suppl. V, 199 [1867]) aus Glycerylborat ($BO_3C_3H_5$); Neuberg (Dissertation, Berlin 1900), der die Schiffsche Arbeit nicht zu kennen scheint, vermutet dagegen in der Schmelze ein Gemenge verschiedener möglicher Ester (S. 52).

[2]) Die von Wohl-Neuberg (a. a. O.) angegebene Ausbeute von 50 % der theoretischen Menge konnte in keinem Falle erreicht werden. Die Versuche in der Fabrik von Kalle u. Co. führten zu ähnlichen Resultaten (Privatmitteilung).

In der eisernen Retorte bleibt nach beendeter Destillation eine verkohlte Masse zurück, aus welcher sich ein großer Teil der Borsäure durch Auskochen mit Wasser wiedergewinnen läßt.

Fraktionierte Destillation des Rohproduktes.

Das Rohprodukt wurde nun der fraktionierten Destillation aus dem Ölbade unterworfen, unter Benutzung eines Siedeaufsatzes nach Le Bel-Henninger mit drei Platindrahtnetzen, an welchen sich ein ziemlich langer Liebigscher Kühler anschloß.

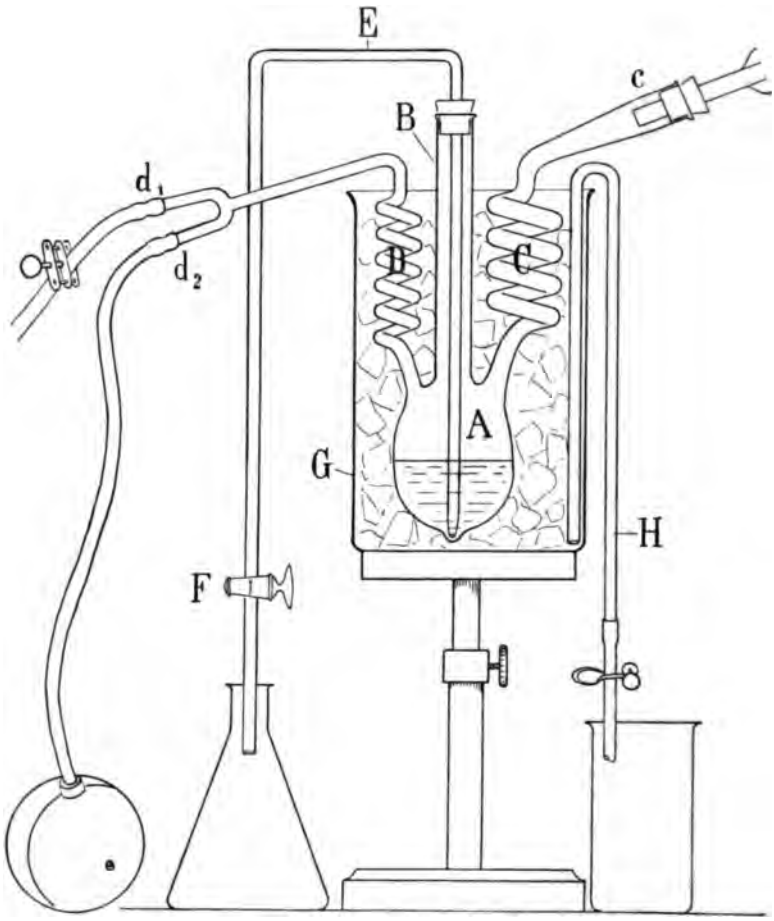


Fig. 2.

Um einerseits die übergehenden Dämpfe möglichst vollständig zu kondensieren und den Verlust der leichtest siedenden Anteile einzuschränken, andererseits um beim Umfüllen der einzelnen Fraktionen das Öffnen der Gefäße und damit die Entwicklung des fast unerträglichen Akroleïngeruchs zu vermeiden, wurde eine besonders für diesen Zweck angefertigte Vorlage verwendet, deren Benutzung für ähnliche Fälle sich empfehlen dürfte (Fig. 2).

Ein ca. 150 ccm fassendes Glasgefäß *A* ist mit drei Tuben versehen, von denen der mittlere, *B*, gerade nach oben führt, während die beiden äußeren, *C* und *D*, schlangenförmig gewunden sind und in einen Konus *c* bezw. in ein Gabelstück d_1 d_2 münden. Der Konus *c* nimmt das untere Rohrende des Liebigschen Kühlers auf, während die Tüllen d_1 und d_2 mit Gummischläuchen versehen werden, von denen der eine zur Abzugsöffnung führt, der andere mit einem Druckball verbunden ist. Um den Eintritt der Luftfeuchtigkeit zu verhindern, können auch noch Chlorcalciumrohre zwischengeschaltet werden. Der mittlere Konus *B* wird durch einen durchbohrten Gummistopfen verschlossen, welcher ein zweifach rechtwinklig gebogenes Rohr *E* trägt. Das eine Ende desselben führt bis an die tiefste Stelle des nach unten ausgebauchten Gefäßbodens, während der andere längere Schenkel unten mit einem Glashahn *F* versehen ist, der natürlich auch durch Zwischenschalten eines Gummischlauchs mit Quetschhahn ersetzt werden kann. Das ganze Gefäß wird in ein starkwandiges Becherglas *G* von passender Größe gesetzt und bis oben durch Eismischung gekühlt. Das mit Gummischlauch und Quetschhahn versehene Heberrohr *H* dient zum Ablassen des Schmelzwassers.

Durch die schlangenförmigen Tubenröhren kommt das Destillat mit einer möglichst großen Kühlfläche in Berührung und wird auf diese Weise nahezu vollständig kondensiert. Will man eine Fraktion aus der Vorlage entfernen, so schließt man durch Quetschhahn den zur Abzugsöffnung führenden Gummischlauch und bläst nach Öffnen des Glashahns *F* mittels des Druckballs[1]) Luft in das Innere, wodurch — bei luftdichtem

[1]) Bei guter Kühlung der Vorlage konnte man sogar, ohne durch die Akroleïndämpfe belästigt zu werden, direkt mit dem Munde blasen.

Verschluß des ganzen Apparates — die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen hinausbefördert wird. Der Hahn *F* wird wieder geschlossen, der Quetschhahn des Gummischlauches geöffnet, und die Destillation nimmt ohne jegliche Unterbrechung ihren Fortgang.

Auf diese Weise wurde aus den Destillationsprodukten zunächst durch wiederholte Fraktionierung als niedrigst siedender Bestandteil eine unter 37° übergehende Fraktion erhalten, bei weiteren Versuchen konnte dann ein schon bei 26°—27° siedender Anteil gewonnen werden, bis es schließlich gelang, durch häufig wiederholte und außerordentlich langsame Destillation bei sehr tiefer Außentemperatur (im Winter) ein Destillat von 22°—24° zu isolieren. Über die Mengenverhältnisse der einzelnen Fraktionen seien folgende Angaben gemacht: Bei der ersten Fraktionierung des Rohproduktes betrug der unter 52°—53° übergehende Anteil durchschnittlich 45—46%. Die hieraus gewonnenen Fraktionen ergaben folgende auf die Gesamtmenge des Rohproduktes berechneten Gewichtsverhältnisse:

Fraktion unter 37° = 9—10%
„ „ 37°—46° = 9—10 „
„ „ 46°—53° = 10—11 „.

Der Anteil des schließlich erhaltenen Destillationsproduktes, welches bei 22°—24° überging, betrug 6—9% der Gesamtmenge.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß während der langen Dauer der Destillation trotz der größten Vorsichtsmaßregeln ein gewisser Verlust an niedrigst siedenden Bestandteilen, deren Dampfdruck den des Äthers bei weitem übertrifft, nicht ausgeschlossen ist, der prozentuelle Anteil derselben also in Wirklichkeit höher angenommen werden müßte.

Bei der lange fortgesetzten Fraktionierung stellte es sich heraus, daß es nicht, wie anfangs vermutet, mehrere Bestandteile von verschiedenem Siedepunkt[1]) waren, welche sich neben dem Akrolein in dem unter 52°—53° übergehenden Destillate befanden, sondern nur ein einziger, aus dem die zuletzt erhaltene niedrigste Fraktion fast ausschließlich bestand. Die chemischen

[1]) Es konnten bei Konstanthalten bestimmter Ölbadtemperaturen Fraktionen gewonnen werden, welche innerhalb eines Grades übergingen und deren Siedepunkte um ein beträchtliches von einander differierten; so z. B. Fraktionen vom Siedep. 34°—35°, 44°—45°, 51°—52° bei ent-

Reaktionen der anfangs erhaltenen verschiedenen Fraktionen bezw. die aus denselben dargestellten Derivate wiesen dieses in unzweideutiger Weise nach.

Eigenschaften der verschiedenen aus dem Rohprodukt gewonnenen Fraktionen.

Bei längerem Aufbewahren mehrerer Destillationsproben von verschiedenem Siedepunkte zeigte sich die schon in der Fabrik von Kalle u. Co. beobachtete Erscheinung, daß die Neigung zur Polymerisation, bezw. Abscheidung fester Stoffe mit dem Siedepunkt der einzelnen Flüssigkeiten bedeutend abnimmt. So waren drei verschiedene Proben: I unter 37°, II zwischen 37° und 46°, III zwischen 46° und 53° destillierend, nach zweieinhalbmonatlichem Aufbewahren über etwas Chlorcalcium in dicht verschlossenen Gefäßen in folgendem Zustande: I völlig wasserhell und klar, II trübe, III zum größten Teil in festes weißes Disakryl verwandelt. Andere zwischen 50° und 52° siedende Fraktionen gingen allmählich vollständig in einen gelblichweißen, festen Stoff über, der in seinen peripherischen Teilen bis zu 5 mm Dicke hornartig durchsichtig und sehr hart war, während das Innere aus meerschaumartigem Gebilde bestand. Bei manchen kleineren Proben war die ganze Masse von gleichmäßiger Struktur, welche der des Elfenbeins ähnelt, und ließ sich auch auf der Drehbank bearbeiten. Diese festen Massen sind fast völlig geruchlos; nur an den frischen Bruchstellen vermag man einen äußerst schwachen, etwas an Akroleïn erinnernden Duft wahrzunehmen.

Wie schon Redtenbacher in seiner oben zitierten Abhandlung erwähnt, findet bei dem allmählichen Erstarren dieser Polymerisationsprodukte eine ziemlich bedeutende Ausdehnung statt. Sämmtliche mit Akroleïn gefüllten Gefäße waren nach Verlauf einiger Monate, währenddessen der gesamte Inhalt fest geworden war, zertrümmert.

---

sprechenden Badtemperaturen von 48°—49°, 56°—57°, 63°—64°. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß das Resultat der Destillation von Flüssigkeitsgemischen einerseits von der prozentuellen Zusammensetzung des Gemisches, anderseits von den Dampfdruckgrößen der Komponenten und ihres Gemenges abhängig ist. Beide Bedingungen waren hier unbekannt. S. Konowalow, Ann. Phys. 14, 48 (1881) u. a.]

Diese festen Produkte konnten auf Grund ihres Verhaltens gegenüber Natronlauge und Alkohol in drei Teile zerlegt werden:

Teil	in heißer 10prozent. NaOH	in kaltem Alkohol	in kalter 10prozent. HCl	%
I	unlöslich	unlöslich	unlöslich	ca. 70
II	löslich	„	„	„ 25
III	„	löslich	„	„ 5

Während die Teile I und II aus harzigen, nicht näher zu charakterisierenden Massen (Redtenbachers Disakrylharz?) bestehen, zeigte Teil III die Eigenschaften der von Claus[1]) beschriebenen Hexakrolsäure. Wird die Substanz mit Wasser gekocht, so nimmt dieses, ebenso wie die alkoholische Lösung, schwach saure Reaktion an.

Bei der leicht eintretenden Verharzung ließ sie sich nicht in der für eine nähere quantitative Untersuchung hinreichenden Menge rein gewinnen.

Aus den niedrigsten Fraktionen von 26°—27° schieden sich dagegen bisweilen bei längerem Aufbewahren feine spießige Kriställchen aus, mit denen wegen der äußerst geringen Menge nur wenige Versuche angestellt werden konnten. Beim Erhitzen sublimierte ein Teil und verdichtete sich zu wolligen Kristallfäden, während ein anderer Teil zwischen 60° und 65° schmolz, und ein unschmelzbarer Rest zurückblieb. Das Sublimat war in Wasser, Alkohol und Äther fast unlöslich, löste sich dagegen in heißer, verdünnter Salzsäure und Natronlauge; mit letzterer entwickelte es beim Erhitzen einen eigentümlichen, gewürzartigen Geruch.[2])

Die niedrig siedenden Anteile, besonders die Fraktion von 22°—24°, zeigten außerdem noch folgende Eigenschaften:

1. Der unerträglich widerliche Akroleïngeruch war zwar nicht vollständig verschwunden, jedoch etwas gemildert und hatte einen mehr aldehydartigen Charakter angenommen.

2. Während sich reines Akroleïn auf Zusatz einer wäß-

[1]) Ann. Chem., Suppl. II, 120 (1862).

[2]) Vielleicht sind diese Kristalle identisch mit dem von Geuther und Cartmell, Ann. Chem. 112, 6 (1885), erwähnten Metakroleïn, obwohl die einzelnen Angaben über dessen Eigenschaften mit den obigen nicht genau stimmen.

rigen Cyankaliumlösung fast augenblicklich polymerisiert, wurden diese Flüssigkeiten durch eine solche Lösung nicht verändert.

3. Bromwasser und ammoniakalische Silberlösung reagierten dagegen mit allen Fraktionen in der gleichen Weise: ersteres wurde augenblicklich entfärbt, und letztere gab sehr schnell einen schönen Silberspiegel.

4. Von der anfangs als niedrigste Fraktion erhaltenen Flüssigkeit vom Siedep. 36°—37° wurde auch eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode mit folgendem Ergebnis gemacht:

11,03 g Benzol		$K = 51$
1. 0,2022 g	Flüssigkeit	$\triangle = 1{,}756°$ $m = 53{,}2$
2. 0,4522 g	„	$\triangle = 3{,}720°$ $m = 56{,}2.$

Diese dem Molekulargewicht des Akroleïns (56) sehr nahe kommenden Werte bestärkten die oben ausgesprochene Vermutung, es könnten in den niedrigen Fraktionen ein oder mehrere Isomere des Akroleïns vorliegen.

Außerdem wurden von einigen Fraktionen das spezifische Gewicht und die Molekularrefraktion bestimmt in der Hoffnung, dadurch Hinweise auf die molekulare Struktur der fraglichen Verbindungen zu erhalten.[1]) Die Deutung der dabei erhaltenen Zahlenwerte konnte aber erst nach der in folgendem beschriebenen Aufklärung in der richtigen Weise geschehen.

Da in den gewonnenen Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepunkten offenbar Mischungen des Akroleïns mit einem oder mehreren anderen Stoffen vorlagen, so schien es, abgesehen von deren außerordentlich großen Flüchtigkeit, aussichtslos, durch einfache Elementaranalyse zuverlässigen Aufschluß über ihre Zusammensetzung zu erhalten, und es wurde zu diesem Zwecke ein anderer Weg eingeschlagen, der denn auch zum Ziele führte: die Darstellung fester kristallisierter Derivate des reinen Akroleïns einerseits und der niedriger siedenden Fraktionen andererseits.

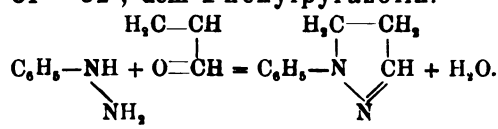
Nach mehreren vergeblichen Versuchen erwies sich das Studium der durch Einwirkung auf Phenylhydrazin entstehenden Produkte als die erfolgreichste Methode.

---

[1]) Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 140 (1891).

Phenylhydrazinderivate der verschiedenen Destillationsprodukte.

Akroleïn kondensiert sich nach E. Fischer und Knoevenagel[1]) mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung unter Austritt von Wasser zu einem gut kristallisierenden Körper vom Schmelzp. 51°—52°, dem Phenylpyrazolin:



Der von E. Fischer und Knoevenagel gegebenen Vorschrift entsprechend wurde zunächst aus reinem Akroleïn das Phenylpyrazolin dargestellt. Bestimmungen des Molekulargewichts und des Stickstoffgehalts bestätigten die Formel $C_9H_{10}N_2$.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol.

10,00 g Benzol			K = 24,3[2])
1.	0,0670 g Substanz	Δ = 0,107°	m = 152,2
2.	0,1661 g „	Δ = 0,258°	m = 156,4
3.	0,2395 g „	Δ = 0,380°	m = 153,2
	berechnet:	146,16.	

N-Bestimmung.

0,1544 g Substanz gaben 26,1 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 745,5 mm Hg-Druck, entsprechend 19,14 % N, berechnet 19,21 % N.

Der Körper gab auch die von Knorr[3]) angegebene Pyrazolinprobe: Eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz von einem Tropfen Kaliumbichromat oder Eisenchlorid und etwas Salzsäure intensiv blauviolett.

Als nun die verschiedenen Fraktionen in derselben Weise mit Phenylhydrazin behandelt wurden, ergab sich folgendes: Aus den bei den Temperaturen 50°—53° und 44°—46° übergehenden Destillationsanteilen entstand das oben beschriebene Phenylpyrazolin; die beiden niedrigsten Fraktionen von 34°—37° und 22°—24° dagegen lieferten ein Produkt von bedeutend höherem Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften. Der zunächst gewonnene Körper schmolz bei 90°—93°; durch Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther wurden farblose Nädelchen und schmale rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 97°—98° erhalten.

Die oben erwähnte Knorrsche Farbenreaktion blieb hier aus; es lag also höchstwahrscheinlich keine Pyrazolinverbindung vor. Es zeigte sich auch bald, daß die Kristalle leicht zersetzlich waren; die Schmelzpunktbestimmungen von Proben derselben Substanz ergaben sehr wechselnde Resultate (97°,

[1]) Ann. Chem. 239, 196 (1887).
[2]) Durchschnittswert mehrerer Bestimmungen mit Benzil.
[3]) Ann. Chem 238, 200, Anmerk. (1887); Ber. 26, 100 (1893).

88°, 82° 78° usw.), und bei längerem Aufbewahren im Exsikkator oder im geschlossenen Wägeröhrchen (selbst im Dunkeln) zerflossen die Kristalle unter Braunfärbung und Entwicklung eines eigenartigen Geruches, während anderseits z. B. eine auf Ton befindliche, nur mit einem Uhrglase bedeckte Probe, sogar den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, ziemlich lange unverändert blieb.

Die Elementaranalyse der Substanz machte wegen dieser leichten Zersetzlichkeit zunächst nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Schließlich gelang es dadurch, daß das Produkt für jede Analyse frisch dargestellt, möglichst schnell isoliert, umkristallisiert und im evakuierten Exsikkator getrocknet wurde — die Kristalle schmolzen dann meistens bei 98°—102° — ziemlich übereinstimmende Analysenresultate zu erhalten:

C- und H-Bestimmung.

1. 0,1222 g Substanz gaben 0,3171 g CO_2 und 0,0853 g H_2O, entsprechend 70,77 % C und 7,81 % H.

2. 0,1272 g Substanz gaben 0,3291 g CO_2 und 0,0904 g H_2O, entsprechend 70,56 % C und 7,95 % H.

3. 0,1490 g Substanz gaben 0,3874 g CO_2 und 0,1048 g H_2O, entsprechend 70,91 % C und 7,87 % H.

N-Bestimmung.

1. 0,0970 g Substanz gaben 17,2 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 755 mm Hg-Druck, entsprechend 20,81 % N.

2. 0,0780 g Substanz gaben 14,15 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 733 mm Hg-Druck, entsprechend 21,04 % N.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Siedemethode.

1.	11,42 g Benzol		$K = 24{,}3$.
	0,1762 g Substanz	$\Delta = 0{,}256°$	$m = 146{,}5$,
	0,3251 g „	$\Delta = 0{,}487°$	$m = 142{,}1$,
	0,3997 g „	$\Delta = 0{,}603°$	$m = 141{,}0$.
2.	12,22 g Benzol		$K = 24{,}3$.
	0,1468 g Substanz	$\Delta = 0{,}22°$	$m = 132{,}7$,
	0,2705 g „	$\Delta = 0{,}40°$	$m = 134{,}5$,
	0,3999 g „	$\Delta = 0{,}59°$	$m = 134{,}8$.

Diese Analysenzahlen würden, allerdings ziemlich unvollkommen[1]), auf eine empirische Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2$ mit dem Molekulargewicht 134,16 deuten:

	Berechnet:	Gefunden:		
C	71,56 %	70,77	70,56	70,91 %
H	7,51 „	7,81	7,95	7,87 „
N	20,93 „	20,81	21,04	— „.

[1]) Die großen Differenzen zwischen den gefundenen Kohlenstoffprozenten und den theoretischen Werten rühren daher, daß solche stickstoffhaltige Verbindungen, wie Hydrazine und dergleichen bei dem gewöhnlichen Analysenverfahren unvollkommen verbrennen, indem sich äußerst widerstandsfähige N-haltige Kohle abscheidet. In solchen Fällen

Eine Orientierung in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ergab, daß hier höchstwahrscheinlich α-Äthyliden-β-Phenylhydrazin vorlag, eine Verbindung, welche zuerst von E. Fischer[1]) dargestellt und näher untersucht wurde. Dieselbe wurde gewonnen durch Einwirkung von Acetaldehyd auf ätherische Phenylhydrazinlösung:

$$C_6H_5NH.NH_2 + OCH.CH_3 = H_2O + C_6H_5NH.N{=}CH.CH_3$$

als eine in Alkohol und Äther leicht lösliche, an der Luft allmählich zu einer rotbraunen Schmiere zerfließende Kristallmasse, die sich am besten durch Vakuumdestillation reinigen ließ. E. Fischer gibt an, daß die Substanz in zwei Modifikationen existiere, welche bei 63°—65°, bezw. bei 98°—101° schmelzen; vielleicht komme noch eine dritte Modifikation vom Schmelzp. 80° hinzu.

Nach Fischers Vorschrift wurde nun das α-Äthyliden-β-Phenylhydrazin dargestellt und es erwies sich in der Tat als identisch mit dem oben beschriebenen, aus den beiden niedrigsten Fraktionen gewonnenen kristallinischen Produkte.[2]) Somit hatte sich ergeben, daß in den niedriger siedenden Flüssigkeiten nicht, wie anfangs vermutet, ein Isomeres des Akroleïns, sondern in der Hauptsache Acetaldehyd vom Siedep. 20,8° vorlag, dem noch mehr oder weniger Akroleïn beigemischt war. Unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste ist die Menge des bei der Akroleïndarstellung gebildeten Acetaldehyds auf ungefähr 10 % des Gesamtproduktes zu schätzen.

Gewinnung des Acetaldehyds aus den niedrig siedenden Destillationsprodukten und anderweitige Identifizierung desselben.

Da es wünschenswert erschien, den Acetaldehyd als solchen aus den Flüssigkeitsgemischen abzuscheiden und noch auf andere Weise unzweideutig zu identifizieren, so wurde, bei der Unmöglichkeit einer völligen Trennung durch fraktionierte Destillation[3]), folgender Weg eingeschlagen.

Acetaldehyd und Akroleïn reagieren mit Ammoniak in ganz verschiedener Weise: jener bildet die für Aldehyde im allgemeinen charakteristische gut kristallisierende Aldehyd-

liefert das Dennstedtsche Verfahren, event. mit einigen Abänderungen sehr gute Resultate; siehe: M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1903. — Vergl. auch Anhang zur Dissertation von O. Liesche, Leipzig 1904.

[1]) Ann. Chem. **190**, 136 (1878); Ber. **16**, 2242 (1883); Ann. Chem. **236**, 137 (1886); Ber. **29**, 795 (1896); daselbst **30**, 1240 (1897).

[2]) In einer anderen Abhandlung werden wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse des Äthylidenphenylhydrazins mitteilen.

[3]) S. oben S. 482.

ammoniakverbindung, aus der sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure der Aldehyd unverändert wieder gewinnen läßt; Akroleïn dagegen reagiert mit Ammoniak[1]) nach der Gleichung:

$$2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O.$$

Dabei entsteht das amorphe in Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlösliche Akroleïnammoniak, aus welchem sich durch Behandeln mit verdünnten Säuren kein Akroleïn wieder gewinnen läßt; bei der trocknen Destillation dagegen liefert es Picolin.

In eine Lösung von 30 g der niedrigsten Fraktion in 150 g trockenem Äther wurde nun getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Das sich abscheidende Gemenge der Ammoniakverbindungen wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen in einem Destillierkolben mit verdünnter Schwefelsäure von ungefähr 3 % allmählich erhitzt. Das dabei übergehende Destillat wurde in einer gutgekühlten Vorlage über Chlorcalcium aufgefangen und zeigte bei der Rektifikation einen Siedepunkt von 21°.

Es wurden auf diese Weise 6 g — ein ziemlich beträchtlicher Teil war durch Verdunstung verloren gegangen — einer Flüssigkeit gewonnen, die durch folgende Versuche als Acetaldehyd indentifiziert werden konnte.

Eine Probe derselben wurde in wässriger Lösung (15 Tropfen in ca. 75 ccm Wasser) mit frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich reichliche Mengen Silber, größtenteils als Metallspiegel, abschieden. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten nach dem Einengen auf dem Wasserbade die glänzenden charakteristischen Nadeln des Silberacetats.

0,3103 g Substanz gaben 0,2011 g Ag = 64,81 %
berechnet für CH_3CO_2Ag = 64,65 „ .

Von einem anderen Teile der Flüssigkeit wurde eine Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol gemacht, welche ergab:

11,88 g Benzol			$K = 51$
0,1194 g	Substanz	$\Delta = 1{,}038°$	$m = 49{,}62$
0,1696 g	„	$\Delta = 1{,}402°$	$m = 51{,}94$
		berechnet für C_2H_4O	= 44,03.

Schließlich wurde noch die Anwesenheit von Acetaldehyd in der Fraktion von 22°—24° direkt auf folgendem Wege bewiesen:

Einige Tropfen der Flüssigkeit wurden mit ammoniakalischer Silberlösung schwach erwärmt, und das vom ausgeschiedenen

[1]) Hübner u. Geuther, Ann. Chem. 114, 43 (1859); Claus, Ann. Chem. 130, 185 (1864); Schiff, das. Suppl. VI, 26 (1867); Baeyer, das. 155, 281 (1870); Claus, das. 158, 222 (1871).

Silber getrennte Filtrat mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Destillierkolben erhitzt. Das Destillat zeigte deutlich saure Reaktion. Nach der Neutralisation mit Natriumkarbonat und dem Eindampfen zur Trockne entwickelte der Rückstand beim Erhitzen mit Arsentrioxyd einen intensiven Kakodylgeruch.

Diese Kakodylreaktion ist aber nach den Untersuchungen von Erlenmeyer[1]) lediglich für die essigsauren Salze charakteristisch, tritt z. B. bei der hier gleichzeitig in Betracht kommenden Akrylsäure, dem Oxydationsprodukt des Akroleïns, nicht auf.

Im Anschluß hieran mögen die bei der oben erwähnten[2]) Bestimmung der Molekularrefraktion einzelner Destillate von verschiedenem Siedepunkt erhaltenen Resultate angeführt werden. Untersucht wurden folgende drei aus dem „Rohakroleïn" abgetrennte Fraktionen: I. 26°—27°, II. 35°—45°, III. 52°—53°, in einem Pulfrichschen Refraktometer mit Wasserkühlung (konstante Temperatur von 10,5°) unter Anwendung von Natriumlicht. Im folgenden bedeuten:

i = beobachteter Brechungswinkel,
n = der daraus berechnete Brechungsexponent,
M_D = Molekularrefraktion für die D-Linie,

berechnet nach der Formel:

$$M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{m}{d},$$

in welcher für m = Molekulargewicht und für d = spezifisches Gewicht einzusetzen sind.

Fraktion I (26°—27°) : i = 61°, 10′ n = 1,36467
Fraktion II (35°—45°) : i = 55°, 57′ n = 1,39401
Fraktion III (52°—53°) : i = 53°, 56′ n = 1,40583.

Während die Fraktion III aus ziemlich reinem Akroleïn besteht, bilden die beiden ersteren Mischungen dieses Stoffes mit Acetaldehyd, der in I bei weitem vorherrscht. Setzt man daher zur Berechnung der Molekularrefraktion von I das Molekulargewicht des Acetaldehyds, von III das des Akroleïns ein, so ergibt sich:

$$\text{I.}\quad M_D = \frac{1{,}36467^2 - 1}{1{,}36467^2 + 2} \cdot \frac{44}{0{,}8323} = 11{,}80$$

$$\text{III.}\quad M_D = \frac{1{,}40583^2 - 1}{1{,}40583^2 + 2} \cdot \frac{56}{0{,}8570} = 16{,}04.$$

(Die spezifischen Gewichte wurden im Pyknometer bestimmt und deren Werte nach Brühl[3]) auf Wasser von 4° und den leeren Raum reduziert).

Brühl hat folgende Werte der Molekularrefraktion — für die α-Linie des Wasserstoffspektrums — gefunden:[4])

---

[1]) Ann. Chem. **191**, 378 (1878).
[2]) S. S. 485.
[3]) Ann. Chem. **203**, 7 (1880).
[4]) Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 157 (1891).

für Acetaldehyd: $M\alpha = 11{,}50$
für Akroleïn: $M\alpha = 16{,}01$,

während sich, aus den optischen Konstanten berechnet, die theoretischen Werte ergeben:

für Acetaldehyd: $M\alpha = 11{,}47$
für Akroleïn: $M\alpha = 15{,}67$.

Einfluß des Acetaldehyds auf die Haltbarkeit des Akroleïns.

Nachdem so die Entstehung des Acetaldehyds als Nebenproduktes bei der Akroleïndarstellung nach Wohl-Neuberg hinreichend nachgewiesen war, konnte die Frage entschieden werden, ob das nach diesem Verfahren gewonnene Akroleïn seine große Beständigkeit gerade der Gegenwart des Acetaldehyds verdanke. Es ergab sich in der Tat, daß der Vorgang der Polymerisierung des Akroleïns durch Vermischen desselben mit Acetaldehyd ganz bedeutend verlangsamt wird, der Aldehyd hier also die Rolle eines negativen Katalysators spielt.[1])

Drei Proben Akroleïn wurden mit verschiedenen Mengen von frisch destilliertem Acetaldehyd versetzt und zwar I mit $6^2/_3$ %, II mit 20 %, III mit $33^1/_3$ %. In allen drei Gemischen entstand merkwürdiger Weise schon binnen wenigen Stunden eine geringe Trübung durch ausgeschiedenes Disakryl, die aber nach mehreren Tagen nicht merklich zunahm. Erst nach Verlauf einiger Monate war eine gewisse Zunahme der weißen Abscheidung wahrzunehmen und zwar bei Probe I am meisten, bei Probe III am wenigsten.

Die Tatsache, daß der Acetaldehyd nicht von vornherein so stark verlangsamend auf die Disakrylbildung wirkt, könnte vielleicht zu der Vermutung führen, der Aldehyd wirke nicht als solcher, sondern erst, nachdem er eine lose Verbindung mit dem Akroleïn gebildet habe.

Untersuchung der übrigen bei der Akroleïndarstellung entstehenden Nebenprodukte.

a) Die gasförmigen Zersetzungsprodukte.

Das Auftreten des Acetaldehyds in den Destillationsprodukten ist nur durch eine Spaltung des Glyzerinmoleküls zu erklären und läßt daher die gleichzeitige Bildung eines Stoffes vermuten, welcher im Molekül nur ein Kohlenstoffatom enthält.

Die zufällige Beobachtung, daß dem vom Tubus der letzten Vorlageflasche zur Abzugsöffnung führenden Glasrohre während der Destillation ein Gas entströmte, welches sich an der benachbarten Lockflamme entzündete und längere Zeit hindurch mit leuchtender Flamme brannte, veranlaßte, daß die entwickelten Gase über Wasser aufgefangen und näher untersucht

[1]) S. Titoff, Ztschr. f. physik. Chemie 45, 641 (1903).

wurden. Eine Probe derselben brannte, nachdem sie längere Zeit über Wasser aufbewahrt war, mit der bläulichen Flamme des Kohlenoxyds.

Zur genaueren Ermittlung ihrer Zusammensetzung wurden von mehreren Gasproben Analysen nach den Hempelschen Vorschriften ausgeführt. Da sich hierbei zunächst sehr wechselnde Resultate ergaben, so wurde das Gas zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen, welche eine regelmäßige Absorption stören könnten, zunächst durch zwei teilweise mit Brom gefüllte Waschflaschen geleitet. Das Brom der ersten Flasche wurde vollständig entfärbt unter Bildung eines schweren, im Geruch an Äthylenbromid erinnernden Öles. Dasselbe ging, nach dem Waschen mit Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium, beim Destillieren zwischen 130° und 140° über. Der geringen Menge wegen konnte keine weitere Fraktionierung vorgenommen werden.

Eine Brombestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0,1216 g Substanz gaben 0,2307 g AgBr, entsprechend: 80,7 % Br.

Berücksichtigt man, daß das bei 132° siedende Äthylenbromid 85,1 % Br, das bei 142° siedende Propylenbromid 79,2 % Br enthält, so wird es sehr wahrscheinlich, daß in dem erhaltenen Öle eine Mischung dieser beiden Bromide vorliegt.

Das auf diese Weise mit Brom behandelte Gas wurde zur Beseitigung der Bromdämpfe mit konz. Kalilauge gewaschen und analysiert (rauchende Schwefelsäure gab keine Absorption):

1. Abgemessen:	80,6 ccm	}	5,4 ccm O_2
nach der Absorption mit Phosphor:	75,2 „		
„ „ „ „ Kupferchlorür:	36,2 „	}	39,0 „ CO

entsprechend: 6,7 % O_2 und 48,4 % CO.

2. Abgemessen:	87,5 ccm	}	5,5 ccm O_2
nach der Absorption mit Phosphor:	82,0 „		
„ „ „ „ Kupferchlorür:	39,5 „	}	42,5 „ CO

entsprechend: 6,3 % O_2 und 48,6 % CO.

Der zurückbleibende Gasrest erwies sich als brennbar und ergab bei der Behandlung in der Explosionspipette folgendes Resultat:

Abgemessen (von Analyse 2):	10,7 ccm		
mit Sauerstoff verdünnt auf:	55,3 „	}	11,3 ccm
nach der Explosion:	44,0 „		
nach der Absorption mit Kalilauge:	40,7 „	}	3,3 „ CO_2.

Auf Methan und Wasserstoff berechnet, ergibt sich 13,9 % CH_4 und 13,2 % H_2.

Wahrscheinlich handelt es sich jedoch um ein Gemisch von mehreren Gasen, dessen Komponenten sich aus den Daten der Explosionsanalyse nicht berechnen lassen.

Zusammenstellung der Analysenresultate:

O_2	= 6,7 %	6,3 %
CO	= 48,4 %	48,6 „
CH_4	=	13,9 „
H_2	=	13,2 „
N_2	(Rest) =	18,0 „
		100,0.

Der Stickstoffgehalt weist darauf hin, daß die Luft aus dem Destillationsapparate nicht vollständig vertrieben war, es würden demselben noch 4,8 % Sauerstoff entsprechen, sodaß nur 1,5 % Sauerstoff als Zersetzungsprodukt anzusehen wäre.

Demnach ergibt sich als Zusammensetzung des Gesamtgases:

22,8 % Luft
77,2 „ Zersetzungsgase

und in dem aus der Destillation stammenden Gasgemisch würden die einzelnen Komponenten folgendermaßen verteilt sein:

O_2	=	1,9 %
H_2	=	17,1 „
CO	=	63,0 „
CH_4	=	18,0 „
		100,0.

Dabei sind die durch Brom absorbierten ungesättigten Kohlenwasserstoffe und das von der Kalilauge aufgenommene Kohlendioxyd nicht berücksichtigt.

Zum Vergleich mit diesen Ergebnissen möge noch eine Analyse angeführt werden, welche mit dem bei der Destillation gewonnenen Gasgemische ohne Behandlung mit Brom durchgeführt wurde, und zwar in folgender Reihenfolge der Absorptionen, welche sich als die verhältnismäßig vorteilhafteste erwies.

8. Abgemessen:		98,2 ccm	11,2 ccm CO_2 und
nach der Absorption mit	absol. Alkohol	90,5 „	ungesättigte
„ „ „ „	rauch. Schwefels.	89,0 „	Kohlenwasserstoffe
„ „ „ „	Kalilauge	87,0 „	6,2 ccm O_2.
„ „ „ „	Phosphor	80,8 „	
„ „ „ „	Kupferchlorür	37,8 „	43,0 „ CO.

Abgemessen:	50,0 ccm	1,5 ccm CO_2.
nach der Absorption mit Kalilauge	48,5 „	

Daraus berechnen sich:

O_2	=	6,3 %
CO	=	43,7 „
CO_2	=	3,0 „
ungesättigte Kohlenwasserstoffe	=	8,4 „.

Aus den verschiedenen Gasanalysen ergibt sich für die Zusammensetzung des beim Destillieren aus der Retorte entweichenden Gasgemisches folgendes: die mit Luft ungefähr im Verhältnis 3 : 1 gemischten Zersetzungsprodukte bestehen zum größten Teil aus Kohlenoxyd [1]) neben geringeren Mengen Wasserstoff, gesättigten (Methan) und ungesättigten (Äthylen und Propylen) Kohlenwasserstoffen, denen sich noch wenig Kohlendioxyd und Sauerstoff beigesellen.

[1]) Nach E. v. Meyer, dies. Journ. [2] **10**, 113 (1874) entsteht bei der Verpuffung von Äthylen mit ungenügender Menge Sauerstoff Kohlenoxyd, von dem sich ein Teil mit unverändertem Äthylen zu Akroleïn vereinigt: $C_2H_4 + CO = C_3H_4O$. Hier scheint also dieser Vorgang in entgegengesetztem Sinne zu verlaufen: das intermediär entstehende Akroleïn spaltet sich zu Äthylen und Kohlenoxyd.

b) Die schwerer flüchtigen Nebenprodukte.

Außer dem Acetaldehyd und den gasförmigen Zersetzungsprodukten, deren Entstehung auf einen Zerfall des Glycerinmoleküls zurückgeführt werden muß, sind noch diejenigen Nebenprodukte zu erwähnen, welche beim Abdestillieren des Rohakroleïns als schweres harziges Öl zurückbleiben. Zur Ermittelung der chemischen Natur derselben wurden folgende Versuche gemacht:

Zunächst wurde das Gemisch nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging langsam ein Öl über, welches aus dem emulsionsartigen Destillat durch mehrmaliges Ausäthern gewonnen wurde, und zwar bei einer Akroleïndarstellung ca. 14 g.

Durch mehrmalige Destillation konnte dasselbe in folgende Fraktionen zerlegt werden:

I 80°—200° = 5,5 g
II 200°—250° = 5,0 g
III 250°—290° = 2,0 g.

Trotz wiederholten Fraktionierens traten, auch bei der Wahl anderer Temperaturintervalle, keine konstanten Siedepunkte auf; man mußte sich daher mit folgenden qualitativen Reaktionen begnügen:

Alle drei Fraktionen entwickelten den charakteristischen Geruch des rohen Holzessigs, II und III insbesondere den des Buchenholzteeres.

Sowohl in verdünnter wäßriger, als auch in alkoholischer Lösung trat bei allen dreien auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung Grünfärbung ein. Bromwasser gab mit den wäßrigen Lösungen Trübungen, aber keine sich absetzende Niederschläge.

Alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß es sich um Flüssigkeiten handelt, welche dem Buchenholzteer sehr ähnlich sind, und wahrscheinlich Guajacol, Kreosol und verwandte Stoffe enthalten.

Rückblick.

Die mitgeteilten Untersuchungen haben zu dem Ergebnis geführt, daß bei dem Erhitzen eines Glycerin-Borsäure-Gemisches außer Akroleïn, abgesehen vom Wasser, noch eine ganze Reihe Nebenprodukte entstehen, welche teils dem Zerfall des Glycerinmoleküls ihr Dasein verdanken (Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan, Äthylen, Propylen, Acetaldehyd), teils sich durch Zusammentritt mehrerer Moleküle oder Atomkomplexe gebildet haben (Guajacol und ähnliche).

Während das Akroleïn aus Glycerin durch einfache Wasserabspaltung entsteht: $C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O$, können für die zu den übrigen Produkten führenden Zersetzungen die mannigfaltigsten Formeln aufgestellt werden, z. B. monomolekular:

$$\begin{aligned} C_3H_8O_3 &= CH_4 + CO_2 + CO + 2H_2 \\ &= CH_4 + 2CO + H_2O + H_2 \\ &= C_2H_4 + CO_2 + H_2O + H_2 \\ &= C_2H_4 + CO + 2H_2O \\ &= C_3H_6 + H_2O + O_2 \\ &= C_2H_4O + CH_4 + O_2 \\ &= C_2H_4O + CO + H_2O + H_2 \\ &= C_2H_4O + CO_2 + 2H_2. \end{aligned}$$

Die Entstehung von Guajacol ließe sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} 3C_3H_8O_3 &= C_7H_8O_2 + C_2H_4O + 6H_2O \\ &= C_7H_8O_2 + CO + CH_4 + 6H_2O. \end{aligned}$$

Jedenfalls hängt der Zersetzungsverlauf in Wirklichkeit in hohem Maße von der Temperatur und vielleicht auch von anderen (katalytischen?) Einflüssen[1]) ab, bei denen die Borsäure eine gewisse Rolle spielen muß. Letzteres geht daraus hervor, daß bei der Akroleïndarstellung nach dem alten Redtenbacherschen Verfahren — aus Glycerin und Kaliumbisulfat — niemals die Bildung von Acetaldehyd oder anderen Zersetzungsprodukten beobachtet wurde. In dieser Richtung angestellte Versuche führten zu demselben negativen Ergebnis: weder bei Anwendung von 100—500 g Glycerin und den entsprechenden Mengen Bisulfat, noch als schließlich 1,5 kg Glycerin mit 3 kg Kaliumbisulfat in der für das Borsäureverfahren benutzten eisernen Retorte erhitzt wurden, konnte aus dem Destillat eine unter 51°—52° siedende Fraktion isoliert werden. Es gingen höchstens einige Tropfen unterhalb dieser Temperatur über, dann stellte sich aber das Thermometer sehr bald auf den Siedepunkt des Akroleïns ein und stieg nur gegen Schluß der Destillation um einige Grade. Das bei diesen Darstellungen entwickelte Gas bestand fast ausschließlich aus Schwefeldioxyd und wurde bis auf einen geringen Rest von Wasser absorbiert.

Man kann also sagen, daß bei dem Bisulfatverfahren Nebenprodukte höchstens spurenweise auftreten.[2])

Über die während der Akroleïndarstellung innerhalb der Reaktionsgemische herrschenden Temperaturen lassen sich keine bestimmten Angaben machen. Es scheint jedoch, als ob das Glycerin-Borsäuregemisch stärker erhitzt werden muß, als die Bisulfatmischung.

Die obigen Mitteilungen über die Zersetzung des Glycerins schließen sich einigen früheren Beobachtungen an, die hier kurz erwähnt werden mögen:

---

[1]) Vergl. die Arbeiten über pyrogenetische Reaktionen von Ipatiew: Ber. **34**, 596 u. 3579 (1901); **35**, 1047 u. 1057 (1902); **36**, 1990, 2003, 2014 u. 2016 (1903); **37**, 2961 u. 2986 (1904); dies. Journ. [2] **67**, 420 (1903).

[2]) Linnemann und v. Zotta geben, Ann. Chem. Suppl. VIII, 256 (1872) an, daß in dem Rückstande von der Akroleïnbereitung aus Glycerin und Kaliumbisulfat Phenol „qualitativ nachweisbar" war.

Dumas und Stas[1]), welche gefunden hatten, daß Alkohole durch Einwirkung schmelzender Alkalien unter Wasserstoffentwicklung in die Alkalisalze der entsprechenden Säuren übergehen, erhielten bei einer derartigen Behandlung des Glycerins nicht die erwartete Glycerinsäure, sondern Essigsäure und Ameisensäure.

Diese Beobachtung wurde von Redtenbacher[2]) bestätigt, der außerdem noch die Bildung von Akrylsäure und etwas Akroleïn nachweisen konnte.

Analoge Spaltungen der Akrylsäure durch schmelzendes Alkali in Essigsäure und Ameisensäure sind von J. Wislicenus[3]) und Erlenmeyer[4]) festgestellt worden.

Anderseits läßt sich auch ein Beispiel für die synthetische Bildung eines Benzolderivates aus dem Glycerin anführen:

Linnemann und v. Zotta[5]) fanden in den durch Erhitzen von Glycerin mit Chlorcalcium entstehenden Destillationsprodukten außer mehreren unter 100° siedenden Stoffen (Akroleïn, Propylaldehyd, Aceton, Allylalkohol) in einer zwischen 180° bis 190° übergehenden Fraktion Glycerinäther ($C_6H_{14}O_5$) und Phenol. Letzteres entsteht nach ihrer Angabe, wenn auch nur qualitativ nachweisbar, häufig bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink oder Kaliumbisulfat, auf Glycerin.

Von besonderem Interesse ist noch die Bemerkung v. Zottas, daß beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung des Glycerinäthers mit verdünnter Schwefelsäure schwacher Aldehydgeruch auftrat und im Destillat nach der Oxydation mit Silberoxyd Essigsäure nachgewiesen werden konnte.

Neuerdings, nachdem die oben mitgeteilten Untersuchungen schon völlig beendet waren[6]), hat J. U. Nef die reichhaltigen Ergebnisse seiner eingehenden Studien der Dissoziationsvorgänge in der Glycol-Glycerinreihe veröffentlicht.[7]) Die Zersetzungsvorgänge, welche sich beim Erhitzen des Glycerins mit Kaliumbisulfat, Borsäure usw. abspielen, klärt Nef dahin auf, daß sich zunächst zu etwa gleichen Teilen Akroleïn und Acetol bilden. Letzteres werde bei Anwendung von Kaliumbisulfat gänzlich in Acetolharz übergeführt (Retortenrückstand), bei dem Borsäureverfahren dagegen teilweise zu Acetaldehyd und Formaldehyd gespalten.

---

[1]) Ann. Chem. **35**, 129 (1840). [2]) Daselbst **47**, 135 (1843).
[3]) Daselbst **166**, 32 (1873). [4]) Daselbst **191**, 376 (1878).
[5]) Daselbst Suppl. VIII, 254 (1872); daselbst **174**, 87 (1874).
[6]) Abgeschlossen wurde vorliegende Arbeit bereits im Frühjahr 1904; die Veröffentlichung ist nur durch äußere Umstände bis jetzt verzögert worden.
[7]) Ann. Chem. **335**, 191 (1904).

Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen;

von

B. Flürscheim.

II. Mitteilung.

Vor drei Jahren[1]) versuchte ich, den Einfluß, welchen ein im Benzolkern vorhandener Substituent auf die Stellung eines neu eintretenden ausübt, von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus zu erklären. Ich ging dabei von den Anschauungen über die Wirkungsweise der chemischen Affinität aus, welche zuerst von Claus[2]) entwickelt, dann später von A. Werner[3]) zur Deutung der sterischen Isomerien und Umwandlungen, der α-Substitution bei Fettsäuren und zur Ableitung einer Benzolformel benutzt worden waren.

Mit experimentellen Arbeiten über die Orientierung bei Benzolmono- und -polysubstitutionsderivaten und über den Austausch von Substituenten gegen andere bin ich noch beschäftigt. In vorliegender Abhandlung sollen die erwähnten Anschauungen durch Ausführungen gestützt werden, die dartun, daß dieselben auch auf anderen Gebieten einen klareren Einblick zu geben geeignet sind und Reaktionen voraussehen lassen, die sonst nicht zu erwarten wären. Gelingt es, wie ich glaube, den experimentellen Beweis auf einigen besonders geeigneten Gebieten zu erbringen, so dürften auch in anderen Fragen die entsprechenden Deduktionen wegen ihrer allgemeinen Verwertbarkeit den Vorzug vor spezielleren, mehr lokalen Theorien beanspruchen.

Im folgenden möchte ich mich kurz mit

1. Substitution im Benzolkern,
2. 1:4 Addition bei konjugierten Doppelbindungen,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **66**, 321 (1902).

[2]) Ber. **14**, 432 (1881).

[3]) Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz (Zürich 1891).

3. Triphenylmethylfrage,
4. geometrische Isomerie,
5. Reduktion aromatischer Nitrokörper

theoretisch befassen und an diese Betrachtungen zunächst die Beschreibung einer Reihe von Versuchen über die letztgenannte Frage anschließen.

1. Substitution im Benzolkern.

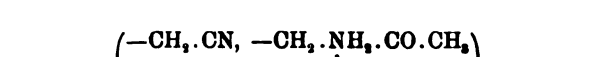
Wie ich in der ersten Mitteilung ausgeführt habe, muß sich bei allen Monosubstitutionsderivaten des Benzols am meisten freie Affinität in o- und p-Stellung zum Substituenten befinden, wenn dessen mit dem Kern verknüpftes Atom an den Kern mehr Affinität abgeben kann, als ein Wasserstoffatom; im umgekehrten Falle muß die maximale freie Affinität im Kern in m- auftreten. Gegen meine Anschauungen wurde von Holleman[1]) eingewendet, daß der Begriff der festen oder schwachen Bindung ein willkürlicher sei. Holleman scheint hierbei zu übersehen, daß ich die Bindungsfestigkeit aus dem Sättigungsgrade des an den Kern gebundenen Atoms ableite; dieser Sättigungszustand läßt sich meistens direkt aus der Zusammensetzung des Substituenten ablesen. So ergibt sich ohne weiteres aus der Additionsfähigkeit, resp. der Fähigkeit, in einen höherwertigen Zustand überzugehen, daß dreiwertiger Stickstoff, zweiwertiger Sauerstoff und Schwefel, einwertiges Halogen, die Äthylenbindung, der Phenylrest ungesättigt sind, während anderseits fünfwertiger Stickstoff, sechswertiger Schwefel übersättigt sind, wie aus dem Fehlen weiteren Additionsvermögens und der Tendenz zur Dissoziation hervorgeht.

Bei allen diesen Gruppen und Atomen läßt sich somit die Frage, ob sie fester oder weniger fest als Wasserstoff haften, ohne jede Willkür direkt ablesen. Es bleiben nun nur noch die Methylgruppe und ihre Derivate übrig. Auch hier leuchtet ohne weiteres ein, daß ungesättigte Atome, welche in direkter Bindung mit dem Benzolkern fest haften, durch das Dazwischentreten eines Kohlenstoffatoms ihre Wirkung auf den Kern umkehren müssen, indem sie nunmehr an dem Methankohlenstoffatom fest haften und dadurch die Bindung zwischen letzterem

[1]) Recueil trav. chim. Pays-Bas, 22, 278 (1903).

und dem Kern schwächen; aus diesem Grunde wird die Orientierung des Methyls durch dreiwertigen Stickstoff

in allen Fällen umgekehrt; weniger ungesättigte Atome können die ursprüngliche o-p-Orientierung des Methyls nur schwächer beeinflussen (ergibt bereits o-Derivate als Nebenprodukte in nicht unwesentlicher Menge, $-CCl_3$ und $-CHCl_2$ werden zwar in m- nitriert, doch in p- chloriert, während $-CH_2Cl$, $-CH_2O.R$, $-CH_2.CH_2.COOH$ nach p- orientieren). Haftet am Methankohlenstoffatom ein übersättigtes Atom



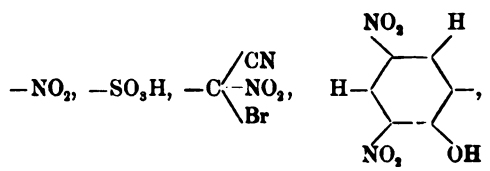
so bindet ersteres das Kernatom um so stärker und orientiert um so ausgeprägter nach o- und p-.

Die einzige willkürliche Annahme ist somit die, daß Methyl stärker als H hafte. Da sich jedoch in allen anderen Fällen gemäß obigen Ausführungen die gesättigte oder ungesättigte Natur der Substituenten direkt erkennen und ihre Orientierung richtig ableiten läßt, so dürfte es gestattet sein, für das Methylkohlenstoffatom den umgekehrten Schluß zu ziehen und aus dessen o-p-Orientierung zu folgern, daß es stärker als Wasserstoff am Benzolkern haftet. Dieser Schluß wird auch durch die Beeinflussung, welche das Methylkohlenstoffatom durch Substituenten erfährt (vergl. oben) bestätigt.

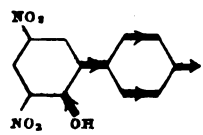
Auch erledigt sich somit ein Einwand spezieller Natur, den Holleman erhebt, nämlich die Frage, warum Benzoësäurealkylester schwächer nach m- orientiert als Benzoësäure und demgemäß mehr o-Nebenprodukt ergibt. Wenn nämlich das Methylkohlenstoffatom mehr Affinität abgeben kann, als ein Wasserstoffatom, so muß es stärker als letzteres am Hydroxylsauerstoff der Carboxylgruppe haften, der Sauerstoff mithin schwächer am Kohlenstoff und dieser stärker am Kern; daraus folgt verminderte Orientierung nach m-.

Ferner hat H. Kauffmann[1]) bezüglich meiner in der ersten Mitteilung entwickelten Anschauungen, die er im übrigen durch das Verhalten der verschiedenen Benzolmonosubstitutionsderivate gegenüber Tesla-Strömen im allgemeinen stützt, die Ansicht geäußert, daß man neben dem Ort der Substitution auch die Leichtigkeit berücksichtigen müsse, mit der sie erfolgt.

Ich habe derartige Betrachtungen absichtlich nicht angestellt, da sie für die Bestimmung des Ortes der Substitution (o-, p- einerseits, m- andererseits), der nur von quantitativen Affinitätsverhältnissen abhängt, völlig belanglos sind. Haftet am Kern eine Gruppe von ausgeprägt acidificierender Natur, z. B.



so tritt eine zweite saure Gruppe allerdings nur schwierig ein und unter gleichen Bedingungen wesentlich langsamer, als beim Benzol; der Ort, an welchen der zweite Substituent tritt, hängt jedoch mit dieser Reaktionsverzögerung in keiner Weise zusammen. So werden Nitrobenzol und Benzolsulfonsäure in m-substituiert, Bromnitrocyanphenylmethan[2]) und $C_6H_5.C_6H_3(OH)(NO_2)_2$[3]) (im monosubstituierten Kern) dagegen in p-. Die Orientierung im letztgenannten Fall erfolgt gemäß dem Schema:



Der Widerstand, welchen saure Substituenten im Benzolmolekül dem Eintritt weiterer saurer Gruppen entgegensetzen, ist somit rein qualitativer Natur und dem hindernden Einfluß analog, welchen saure Substituenten an der Äthylenbindung oder am dreiwertigen Stickstoff auf die Addition saurer Reste ausüben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **67**, 334 (1903).

[2]) Daselbst **66**, 329 (1902).

[3]) Hill u. Hale, Amer. chem. Journ. **33**, 1 (1905)

Werner[1]) äußert sich hinsichtlich der Benzolsubstitution folgendermaßen: „Infolgedessen besitzen die schon vorhandenen Substituenten einen auf sterische Ursachen zurückführbaren, orientierenden Einfluß auf die in das Molekül eintretenden Radikale. Da jedoch die chemische Natur der schon vorhandenen Gruppen oft vielmehr orientierend wirkt, so ist es in den einzelnen Fällen schwer zu bestimmen, welche spezielle Wirkung für die Stellung eines neueintretenden Substituenten hauptsächlich maßgebend ist."

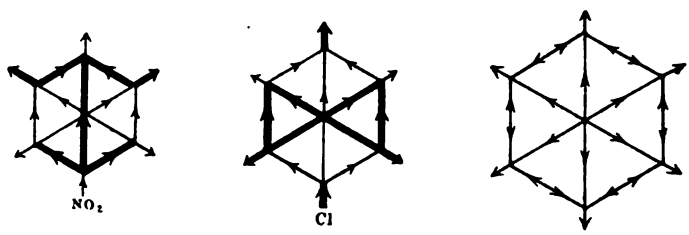
Dieser Satz scheint mir einer wesentlichen Einschränkung zu bedürfen. Da nämlich die sterische Hinderung, die ein Substituent auf das m- und p-Kohlenstoffatom ausübt, kaum verschieden und in beiden Fällen ganz verschwindend ist, so können sterische Ursachen in der Frage, ob m- oder p-Orientierung eintritt, unmöglich mitbestimmend sein. Es sind somit auch hier nur die quantitativen Affinitätsverhältnisse maßgebend. Erst wenn letztere eine o-p-Substitution bedingen, tritt — worauf ich bereits früher hingewiesen habe — die Frage auf, ob hauptsächlich o- oder hauptsächlich p-Substitution eintritt. Erst hier beginnt die sterische Hinderung eine Rolle zu spielen, indem Kehrmanns Untersuchungen zufolge eine Vergrößerung des ersten Substituenten dem Eintritt des zweiten in o-Stellung entgegenwirkt.

Doch selbst hier spielen quantitative Betrachtungen mit. Dieselben würden nur dann ausscheiden, wenn in einem Monosubstitutionsderivat mit o-p-orientierenden Substitutienten die freie Affinität in o- und p- genau gleich groß wäre. Auf diese Frage bin ich bisher nicht eingegangen, da ihre Beantwortung davon abhängt, welche Benzolformel man den Betrachtungen zugrunde legt. Unter Annahme der Wernerschen oder der Clausschen Benzolformel, welche beide den Claus-Wernerschen Anschauungen am besten Rechnung tragen, hat man neben der Übertragung der Affinitätswirkungen vom Substituenten über die o- und m-Atome hinweg nach dem p-Atom noch die in gleicher Richtung wirkende diagonale Affinitätswirkung zwischen p-Atomen zu berücksichtigen, während der in der Wernerschen Formel angenommene wesentlich schwächere

[1]) Lehrbuch der Stereochemie, S. 438 (1904).

Affinitätsausgleich zwischen den m-Atomen, der entgegengesetzt wirkt, unberücksichtigt bleiben kann. Auf Grund der Wernerschen oder Clausschen Formel ergibt sich dann, daß bei o-p-orientierenden Substituenten in p-Stellung mehr freie Affinität sein dürfte, als in o-, während bei m-orientierenden das p-Kohlenstoffatom stärker beansprucht sein muß, als das o-Atom, gemäß den Formeln:[1])

Nitrobenzol: Chlorbenzol: Benzol:



Diese Formeln erklären, warum bei der o-p-Substitution die Ausbeute an o-Verbindung niemals auch nur annähernd $^2/_3$ der Theorie erreicht, wie es bei gleicher Substitutionsleichtigkeit in o- und p- der Fall sein müßte. Daß hier nicht sterische Gründe allein im Spiele sind, zeigt ein Vergleich der Ausbeuten an p-Derivat, welche Holleman[2]) bei den Halogenbenzolen erhalten hat; dieselben müssten sich sterisch folgendermaßen ordnen: p-Derivat:

$$F < Cl < Br < J;$$

erhalten wurde bei der Nitrierung:

ca. 90 71,5 63,5 66 %

(wobei das Mittel der für verschiedene Reaktionstemperaturen schwach differierenden Mengen genommen wurde).

Andererseits ergibt sich aus obigen Formeln ohne weiteres, warum diejenigen m-orientierenden Gruppen, welche Nebenprodukte erzeugen

$$\left(\text{z. B. } -NO_2, \quad -\overset{\cdot}{C}O\cdot R\right)$$

stets die Bildung von wesentlich mehr o-, als p-Derivaten bewirken.

---

[1]) Vergl. I. Mitteilung.

[2]) Chem. Centralbl. 1901 I, 776; 1901 II, 1302; 1905 I, 30.

2. 1:4-Addition bei benachbarten (konjugierten) Doppelbindungen.

Nach Thieles Partialvalenztheorie dürfte an den mittleren Atomen einer konjugierten Doppelbindung keine Affinität frei sein. Dem widersprechen nun verschiedene neuere Beobachtungen, namentlich von Michael und von Hinrichsen, wonach bei negativer Substitution an der 4-Stelle negative Addenden sich in 1:2 anlagern.

Der Michaelsche positiv-negative Satz erklärt nun zwar, warum in manchen Fällen keine 1:4-Addition stattfindet; er gibt jedoch in Verbindung mit der alten Valenztheorie keine genügende Erklärung für die zahlreichen Fälle von 1:4-Addition, welche Thiele und seine Schüler beobachtet haben; denn der Valenztheorie zufolge ist die Absättigung der Valenzen eine paarweise, ihre „Aufrichtung" demgemäß auch eine paarweise, und eine 1:4-Addition dürfte unter keinen Umständen stattfinden.

Hinrichsens[1]) Annahme von freien Valenzen stößt anderwärts auf unüberwindbare Schwierigkeiten. Können bei Äthylenbindungen freie Valenzen neben einander bestehen, so muß dies auch beim Benzol der Fall sein; dasselbe müßte dann entweder ebenso ungesättigt sein, wie eine Äthylenbindung oder durch paarweise diagonale Absättigung ganzer Valenzen ebenso gesättigt, wie eine gesättigte Verbindung, wenigstens soweit Substitutionsreaktionen in Betracht kommen, mit denen ja keine Änderung des Ringsystems und damit keine „Spannungs-Änderung" verbunden wäre.

Wenn andererseits Hinrichsen Knoevenagels Anschauungen über die doppelten Bindungen zur Stütze der freien Valenzen heranzieht, so kann auf die schwerwiegenden Einwände verwiesen werden, welche Thiele[2]) gegen genannte Hypothesen erhoben hat.

Wenn ferner nur die gegenseitige Abstoßung gleichartiger Substituenten 1:4-Addition bedingen würde, so wäre vielleicht auch bei zahlreichen einfachen Äthylenbindungen, z. B. bei der Bromierung, eine pinakonartige 1:4-Anlagerung zu erwarten.

[1]) Ann. Chem. **336**, 168 (1904).
[2]) Ann. Chem. **311**, 244 (1900).

Verbindet man jedoch die qualitativen Einflüsse nach Michael mit den quantitativen nach Claus und Werner, so erhält man ein richtiges Bild des Verhaltens konjugierter Doppelbindungen. Nach Claus und Werner wird die Affinität der beiden mittleren Atome einer konjugierten Doppelbindung nicht in vier präexistierende Einzelkräfte zerlegt, von denen drei ungeteilt beansprucht werden, während die vierte in zwei getrennten Teilen zur Absättigung gelangt; vielmehr ist die Gesamtaffinität der mittleren Atome — wie aller anderen — ursprünglich vom Schwerpunkt nach allen Punkten der Oberfläche gerichtet, also in unendlich vielen Richtungen und Einheiten. Der Ausgleich wird nun hier ebenso wenig wie beim Benzol vollkommen sein, sondern es wird immer noch ein Teil der Affinität nicht abgesättigt bleiben, wenn auch infolge des möglichen partiellen Ausgleichs zwischen den beiden mittleren Atomen im allgemeinen erheblich weniger, als an den Enden. Dies erklärt dann, warum je nach den qualitativen Verhältnissen im Molekül, von denen die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich abhängt, sowohl an den Enden, wie an benachbarten Atomen Addition eintreten kann; denn hier macht sich der qualitative Einfluß direkt am additionsfähigen Kohlenstoffatom geltend und kommt daher viel stärker zur Wirkung, als beim Benzol, wo das C-Atom, welches den sauren Substituenten trägt, nicht selbst reagiert.

Die 1:4-Addition bei den Gruppen

$$R.CH{=}C(R).NO_2 \quad \text{und} \quad R.CH{=}C(R).CO(R)$$

welche ja nur in Betracht kommt, wenn einer der Addenden Wasserstoff oder ein Metallatom ist, wäre nach den Anschauungen, welche ich in meiner I. Mitteilung entwickelt habe, ganz anders zu beurteilen. Da nach denselben das C-Atom der Carbonylgruppe und das N-Atom der Nitrogruppe nicht nur keine restliche Affinität übrig haben, sondern sogar übersättigt sind, so kann auch kein Ausgleich zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen bezw. C und N stattfinden. Die freie Affinität befindet sich somit an drei Stellen, nämlich an den beiden C-Atomen der Äthylenbindung und dem Sauerstoff. Halogen, welches mehr Verwandtschaft zu C, als zu O hat, kann daher

an die Äthylenbindung gehen; für die Addition von Verbindungen vom Typus HX, resp. MeX (wobei X auch = H sein kann) decken sich die Folgerungen aus vorliegenden Anschauungen mit denen aus der Thieleschen Partialvalenztheorie, da auch Thiele[1]) eine primäre Addition von H resp. Me an Sauerstoff annimmt, wonach erst sekundär Reaktion an einer der beiden anderen Stellen des Moleküls eintritt, welche nunmehr (nach erfolgter Addition am O) freie Affinität aufweisen.

3. Zur Triphenylmethylfrage.

In einem Körper von der Konstitution des monomolekularen Triphenylmethyls müßte sich freie Affinität nicht nur am Methylkohlenstoffatom vorfinden, sondern, da dasselbe ungesättigt ist und somit fester als H an den Phenylkernen haftet, auch in o- und hauptsächlich in p-Stellung (vergl. oben). Eine Polymerisation muß somit auf zweierlei Weise erfolgen können; einmal zum Hexaphenyläthan, dann zum Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum, dessen Konstitution von Tschitschibabin kürzlich aufgeklärt wurde. Die normale Polymerisation ist die zum Hexaphenyläthan, da sie ohne Wasserstoffwanderung und an der Stelle größter freier Affinität erfolgt. Dieselbe sollte demgemäß leichter eintreten, und es dürfte daher der Gombergsche Kohlenwasserstoff, Tschitschibabins Annahme entsprechend, partiell dissoziirtes Hexaphenyläthan sein. Der partiellen Dissoziation entspräche die gelbe Farbe. Die Umwandlung zum Ullmannschen Kohlenwasserstoff unter dem Einfluß von Säure könnte dann entweder durch Polymerisation der dissoziierten Anteile des Hexaphenyläthans infolge der freien Affinität in p-Stellung zum Methylkohlenstoffatom erfolgen, wonach stets neue Anteile des Hexaphenyläthans dissoziieren und umgewandelt werden müßten; oder das Hexaphenyläthan könnte sich unter dem Einfluß von Mineralsäure ebenso in den Ullmannschen Kohlenwasserstoff umwandeln, wie z. B. N-Chloracetanilid in p-Chloracetanilid übergeht; d. h. ebenso wie im einen Fall das zu dreiwertigem Stickstoff wenig Verwandtschaft besitzende Halogenatom an das p-C-Atom wandert, welches freie Affinität aufweist, ebenso könnte beim Hexa-

[1]) Ann. Chem. 311, 248—250 (1900).

phenyläthan die Triphenylmethylgruppe, welche locker am Methylkohlenstoffatom der zweiten Triphenylmethylgruppe säße, an ein Kohlenstoffatom in p- zu demselben wandern. Dabei braucht man die etwas unwahrscheinliche Annahme von Tschitschibabin, daß sich HCl primär anlagere und die so entstandenen Triphenylchlormethan- und Triphenylmethanmoleküle bei Gegenwart von Salzsäure unter Salzsäureabspaltung mit einander reagieren, keineswegs zu machen; denn Blanksma[1]) hat beim Chloracetanilid nachgewiesen, daß die Wanderung des Chloratoms in die p-Stellung eine monomolekulare Reaktion ist.

Gegen die chinoïde Formel von Jacobson scheint mir die Tatsache zu sprechen, daß ein kohlenstoffchinoïder Körper, der sich durch eine einfache Wasserstoffwanderung zu einem echten Benzolderivat umlagern kann, bisher noch nie gefaßt werden konnte, daß demnach ein Körper von der Jacobsonschen Formulierung voraussichtlich spontan in den Ullmannschen Kohlenwasserstoff überginge.

4. Geometrische Isomerie.

Sollen die Claus-Wernerschen Anschauungen sich Geltung verschaffen, so müssen sie natürlich mit den Tatsachen auf allen Gebieten der Chemie in Einklang stehen. Sie müssen z. B. auch für die Erscheinungen auf dem Gebiete sterischer Isomerie eine bessere Erklärung abgeben, als dies die Anschauungen von van't Hoff-Wislicenus tun.

Werner hat bereits 1891 für die optische sowohl, wie für die geometrische Isomerie dargetan, daß seine Theorie tatsächlich dieser Bedingung genügt. Nur gegen das Wernersche Modell für die Äthylenbindung sind Bedenken laut geworden, die nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen.

Bekanntlich suchte Wislicenus den Übergang einer malenoïden Verbindung in eine fumaroïde durch Spuren von Halogen oder Halogenwasserstoff durch die Annahme zu erklären, daß sich Halogen, resp. Halogenwasserstoff anlagere, dann eine Drehung und schließlich wieder Abspaltung stattfinde. Die Unfähigkeit der angenommenen Zwischenprodukte, unter

[1]) Rec. des trav. chim. d. Pays-Pas 21, 366 (1902); 22, 290 (1903).

den Versuchsbedingungen Halogen resp. Halogenwasserstoff abzuspalten, machte die Wislicenussche Hypothese unhaltbar. Werner nimmt nun in seiner Formel an, daß gewisse Affinitätsreste die Drehung der kugelförmig gedachten C-Atome verhindern, daß dieselben jedoch durch kontaktartig wirkende Substanzen, z. B. Jod, in Anspruch genommen werden können, wonach Drehung stattfinde.

Der Unterschied zwischen Beanspruchung der restlichen Affinität einer Äthylenbindung durch Atome und wirklicher Addition dieser Atome ist jedoch schwer zu verstehen. Eine Erklärung, welche, auf den Claus-Wernerschen Anschauungen fußend, eine derartige Annahme überflüssig macht und von irgend einer Hypothese über die Form der Kohlenstoffatome absieht, verdient somit zweifellos den Vorzug. Eine solche liegt auf der Hand, wenn man nur die alte Hypothese fallen läßt, daß die Möglichkeit geometrischer Isomerie auf Verhinderung der gegenseitigen Drehbarkeit der Kohlenstoffatome beruhe. Man hat an deren Stelle nur die Anziehung zu setzen, welche die Substituenten auf einander ausüben, um die Möglichkeit einer Äthylenisomerie einzusehen.

Bereits bei den gesättigten Verbindungen nimmt man ja allgemein begünstigte Konfigurationen an, die durch die Anziehung der Substituenten zustande kommen. Dort muß jede weniger begünstigte Konfiguration relativ labil sein, da sie durch eine Drehung von durchschnittlich nur 120° in die stabile übergehen kann, wobei schon nach einer Drehung von durchschnittlich 60° die Atomgruppen mit größter Attraktion aus irgend einer anderen Lage in ihren gegenseitigen Anziehungsbereich gelangen müssen. Bei der Äthylenbindung betragen die entsprechenden Drehungen 180°, resp. 90°, woraus sich zur Genüge die größere Stabilität der Isomeren erklärt.

Der Unterschied ist ja auch nur ein gradueller, indem es in vielen Fällen nicht gelingt, das labilere Äthylenisomere zu isolieren, während andererseits auch bei Äthanderivaten Anzeichen für eine geometrische Isomerie vorhanden sind.[1])

Ist nun die Stabilität eines Isomeren nur durch die gegen-

[1]) Vergl. Werner, Lehrb. d. Stereochemie, S. 115, über die dritte aktive Äpfelsäure.

seitige Anziehung der in Cis-Lage befindlichen Substituenten bedingt und durch die große Entfernung der Trans-Substituenten von einander, so kann eine Verstärkung der Schwingungen im Molekül durch Wärme oder chemische Einwirkung zur Folge haben, daß die Cis-Substituenten aus ihrem gegenseitigen Anziehungsbereich hinaus und in den der Trans-Substituenten gelangen. Dadurch entsteht als Endprodukt ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen oder die begünstigtere Konfiguration, zu deren Erzeugung bei Äthanverbindungen ein äußerer Anstoß meistens überflüssig ist, da die zur Umlagerung nötige Schwingungsamplitüde wesentlich kleiner ist. Ferner geht es — worauf mich Herr Prof. Thiele freundlichst aufmerksam machte — nicht an, die so weitgehend analogen Übergänge bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen einerseits und bei solchen mit Äthylenbindung andererseits in prinzipiell verschiedener Weise zu erklären. Auch aus diesem Grunde dürfte die hier versuchte Deutung dem Wernerschen Modell gegenüber den Vorzug verdienen; denn sie schließt sich eng den Annahmen an, welche Werner für die Umwandlungen bei asymmetrischen Kohlenstoffatomen aufgestellt hat.

5. Reduktion aromatischer Nitrokörper.

Die auf der Claus-Wernerschen Theorie aufgebauten Ansichten über Substitutionsreaktionen bei Benzolderivaten, wie ich sie entwickelt habe, setzen voraus, daß substituierende Moleküle sich zunächst durch Vermittlung des am meisten ungesättigten Atoms an ein Benzolkohlenwasserstoffatom addieren. Da diese intermediären Additionsprodukte jedoch nicht gefaßt werden können, so ist beim Benzolkern der unmittelbare experimentelle Beweis für einen solchen Verlauf der Reaktion nicht zu erbringen.

Durch eine zufällige Beobachtung wurde ich nun in die Lage gesetzt, auf einem anderen Gebiete die erwähnte Annahme experimentell zu stützen. Es zeigte sich nämlich, daß die Reaktion von symmetrischem Trinitrobenzol mit der für die Reduktion einer Nitrogruppe berechneten Menge Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure nur wenig Dinitranilin ergibt, während hauptsächlich Azokörper entstehen. Diese Beobachtung veranlaßte mich, die Reduktion von Nitrokörpern mit sauren Sub-

stituenten eingehend zu untersuchen. Es ergab sich, daß der Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Nitrokörpern außer von den bekannten Faktoren noch von einem neuen und sehr wesentlichen abhängt, während ein weiterer, wichtiger Faktor bisher nicht richtig erkannt wurde.

Bekanntlich sind für den Verlauf der chemischen, wie der elektrochemischen Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen, Halogenaminen und Nitrophenolen einerseits, zu Azoxy- und Azokörpern andererseits maßgebend:

1. Die Stärke des Reduktionsmittels, resp. die Potentialdifferenz.
2. Die relativen Mengen an zu reduzierendem Körper und Reduktionsmittel, die sich während der Reaktion in Lösung befinden.
3. Die Natur des Lösungsmittels, speziell die An- oder Abwesenheit von Wasser.
4. Die Alkalinität oder Acidität der Lösung.

Da Azoxy- und Azokörper durch Kondensation der Zwischenprodukte (Nitroso- und Hydroxylaminderivate) miteinander oder mit dem Amin entstehen, muß die Ausbeute an Azoxy- bezw. Azoderivat gegenüber dem Amin um so mehr zurücktreten:

1. Je weniger Zeit dem Zwischenprodukt für eine Kondensation zur Verfügung steht;

so begünstigt in saurer Lösung unter gleichen Bedingungen eine Platinkathode die Bildung von Azoprodukten wesentlich mehr, als eine Blei- oder Zinkkathode.[1])

2. Je mehr während der Reaktion die in Lösung befindliche Menge des zu reduzierenden Körpers gegenüber der Menge des Reduktionsmittels zurücktritt.
3. Je weniger das Lösungsmittel kondensierende Wirkung ausübt, z. B. je wasserhaltiger es ist.

Nun ist außerdem allgemein die Ansicht verbreitet, daß die Kondensation zu Azoderivaten bei der rein chemischen Reduktion nur in alkalischer oder neutraler Lösung erfolgen kann, während in saurer Lösung nur Amine, resp. Halogenamine, Amidophenole und Amidosulfonsäuren resp. Amidophenolsulfonsäuren entstehen sollen. Speziell für Zinnchlorür und

[1]) Elbs, Chemiker-Ztg. 1893, S. 209.

Salzsäure als Reduktionsmittel ist sogar kürzlich von H. Goldschmidt und Ingebrechtsen[1]) behauptet worden, daß die Reduktion des intermediär entstehenden Nitrosokörpers mit unendlich großer Geschwindigkeit verlaufe, wonach bei Verwendung dieses Reduktiosmittels auch unter veränderten Versuchsbedingungen eine Kondensation prinzipiell ausgeschlossen wäre.

Da sich nun bekanntlich Amine mit Nitrosokörpern, Hydroxylamine mit sich selbst oder mit Nitrosoderivaten auch bei Abwesenheit von Alkali kondensieren lassen, so sind für das Ausbleiben einer Kondensation in saurer Lösung nur zwei Erklärungen möglich:

Entweder ist die Annahme von Goldschmidt und Ingebrechtsen ganz allgemein richtig, d. h. die weitere Reduktion der Zwischenprodukte erfolgt in saurer Lösung durch rein chemische Reduktionsmittel mit unendlicher Geschwindigkeit oder die Kondensation ist als einfache Umsetzung im Sinne der Gleichung

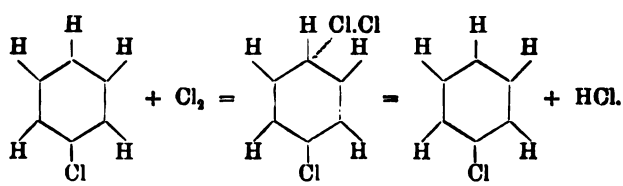
$$R.\overset{.Hx}{N}HOH + ON.R = R.\overset{O}{\overset{\wedge}{N-N}}.R + H_2O + Hx$$

unmöglich und kann nur durch primäre molekulare Anlagerung, vermittelt durch je ein ungesättigtes (dreiwertiges) Stickstoffatom, zustande kommen, im Sinne der Gleichungen:

$$R.NHOH + R.NO = R.NHOH.\overset{O}{N}R,$$

$$R.NHOH\overset{O}{N}.R = R.\overset{O}{\overset{\wedge}{N-N}}.R + H_2O,$$

was dem von mir beim Benzol angenommenen Reaktionsverlauf entsprechen würde, z. B.



[1]) Zeitschr. Phys. Chem. 48, 435 (1904).

Im ersteren Falle dürfte in saurer Lösung unter keinen Umständen Kondensation stattfinden; im zweiten Falle müßte eine Kondensation auch in saurer Lösung eintreten, wenn in derselben die basischen Reduktionsprodukte (Hydroxylaminderivat und Amin) teilweise mit dreiwertigem Stickstoff, also dissoziiert auftreten; es müßte unter gleichen Bedingungen um so mehr Kondensationsprodukt und um so weniger Amin gebildet werden, je größer der Prozentsatz an dissoziierten Hydroxylamin- resp. Aminmolekülen wäre.

Eine solche Dissoziation kann nun erreicht werden, wenn man in den Kern des zu reduzierenden Nitrokörpers saure Gruppen einführt; sie wird um so stärker sein, jemehr diese Gruppen acidifizierend wirken und in je größerer Anzahl sie vorhanden sind. Andererseits wird die Dissoziation um so mehr zurücktreten, je mehr freie Säure in der Lösung vorhanden ist.

Das Experiment hat nun ergeben, daß alle diese Bedingungen zutreffen; es entstehen Azo- und Azoxykörper auch in saurer Lösung bei genügend saurer Kernsubstitution unter Bedingungen, bei welchen ohne saure Substitution kein Azo- und Azoxykörper gebildet werden; je weniger freie Säure sich in Lösung befindet, um so mehr tritt die Kondensation in den Vordergrund, so daß sie schließlich quantitativ werden kann.

Untersucht wurden nur Verbindungen, bei denen tautomere (chinoïde) Umlagerungen während der Reduktion ausgeschlossen waren. In o-Stellung zur Nitrogruppe substituierte Körper wurden vorläufig nicht angewandt, da bei denselben, Bambergers Untersuchungen zufolge, die Kondensation durch sterische Hinderung beeinträchtigt wird. Es zeigte sich ferner, daß sich den Forderungen der Theorie entsprechend Polynitrokörper und sauer substituierte Mononitroderivate völlig gleichartig verhalten, nur daß mitunter bei ersteren die Teilnahme weiterer Nitrogruppen an der Reaktion zu Nebenprodukten (Polyazoxy-, Polyazo-, Amidoazo- und Diamidoverbindungen) führt.

Da eine Nitrogruppe in m- die Affinitätskonstante des Anilins auf $^1/_{132}$ herabdrückt[1]), ein Bromatom in p- auf ca. $^1/_5$ und 1 Chlor-

[1]) Farmer u. Warth, Journ. Chem. Soc. 85, 1713 (1904).

atom in p- auf ca. $^1/_4$, da ferner der Acidifizierungsfaktor jedes weiteren Substituenten mit dem der ursprünglichen multipliziert wird und da schließlich die acidifizierende Wirkung von Chloratomen in m-Stellung etwas größer ist, als in p-[1]), so müssen m-Nitranilin und p-Brom-m-dichloranilin annähernd gleich starke Basen sein, was auch für die entsprechenden Hydroxylaminderivate gelten dürfte (m-Nitranilin ist 132mal schwächer, als Anilin, m-Dichlor-p-bromanilin dürfte ca. $5 \times 5 \times 5 = 125$mal schwächer als Anilin sein). Dem entsprechend müssen in saurer Lösung unter gleichen Bedingungen m-Dinitrobenzol und m-Dichlor-p-Bromnitrobenzol annähernd gleich viel Azoxykörper liefern, was auch, unter Anrechnung der Zinnchlorürmenge, welche beim Dinitrobenzol zur Polyazoxykörperbildung verbraucht wird, der Fall ist.

Durch diese Resultate dürfte auch ein neuer Beweis für die Richtigkeit des Haberschen Reduktionsschemas erbracht sein, welches die Bildung von Hydroxylamin- und Nitrosokörpern als Zwischenprodukten sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung annimmt, entgegen den Ansichten von Löb, der die Entstehung von Azo- und Azoxykörpern durch direkte Sauerstoffentnahme aus zwei Molekülen des Nitrokörpers erklärt.

Interessant ist der Einfluß der Sulfogruppe in m-Stellung. Die intramolekulare Salzbildung, welche hier beim Hydroxylaminderivat und beim Amin zwischen der basischen und der Sulfogruppe eintritt, hat zur Folge, daß der acidifizierende Charakter der letzteren wesentlich geschwächt wird. Dadurch wird wiederum der basische Charakter der ersteren um so ausgeprägter, so daß das intramolekulare Salz in alkoholischer Lösung keiner wesentlichen Dissoziation unterworfen sein kann. Demgemäß nimmt auch die Reduktion den für die Hydroxylamin- und Aminderivate mit gesättigtem (fünfwertigem) Stickstoff vorauszusehenden Verlauf, d. h. es entsteht nur die Amidosäure.

So erklärt sich auch, daß gleichfalls auf elektrolytischem Wege, selbst bei Verwendung einer Platinkathode, m-Nitrobenzolsulfosäure in wäßrig-schwefelsaurer Lösung glatt zur

---

[1]) Vergl. die Tabelle von Wegscheider, Monatshefte f. Chemie 23, 287 (1902).

m-Anilsäure reduziert wird[1]), während 2,4-Dinitrotoluol in alkoholischer Schwefelsäure selbst durch eine Bleikathode teilweise in den Azoxykörper übergeht.[2]) Sowie man jedoch die intramolekulare Salzbildung bei der m-Hydroxylaminobenzolsulfonsäure durch Salzbildung mit einem Metall aufhebt, tritt Kondensation zum Azoxyderivat mit größter Leichtigkeit ein; so führt die Reduktion von m-Nitrobenzolsulfonsäure durch Zinkstaub und Eisen in wäßriger $CaCl_2$-Lösung zum Azoxykörper.[3])

Es wurde versucht, den Einfluß der Sulfogruppe durch denjenigen von $-SO_2.Cl$ zu ersetzen; merkwürdigerweise bleibt jedoch bei der Reduktion von m-Nitrobenzolsulfochlorid durch Zinnchlorür und alkoholische Salzsäure die Nitrogruppe intakt, und es entsteht m-Nitrobenzolsulfinsäure in so glatter Reaktion, daß dies nunmehr die beste Darstellungsmethode für genannte Säure ist.

Es sei schließlich noch hervorgehoben, daß auch für eine Reihe von Azoxykörpern die Reduktion durch Zinnchlorür

---

[1]) Häussermann, Chem. Ztg. 1893, S. 209.

[2]) Weyprecht, Inaug.-Diss., Gießen 1902, S. 38. Dieser, auf Grund obiger Ausführungen völlig verständliche Reaktionsverlauf wird von Möller (elektrochem. Red. d. Nitroderiv. org. Verb., S. 22) als auffällig bezeichnet, „da sonst Nitrokörper besonders bei Benutzung von Bleikathoden in saurer Lösung fast ausschließlich Amine ergeben." Auch Weyprecht sucht nach einer Deutung für die im Lichte bisheriger Anschauungen merkwürdige Thatsache, und nimmt demgemäß an, daß während der Reaktion die Flüssigkeit im Kathodenraum temporär neutral werden müsse.

Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lösung können übrigens Hydrazoderivate und daraus Azo- und Benzidinderivate aus dem entsprechenden Hydroxylamin möglicherweise folgendermaßen entstehen:

$$2\,R.\overset{\cdot X}{\underset{\cdot H}{N}}HOH = X_2 + 2H_2O + R.NH.NH.R,$$

analog der Reaktion:

$$2\,R.COONa = Na_2 + 2CO_2 + R_2.$$

In dieser Weise dürfte vielleicht die Bildung von Benzidin aus Nitrobenzol in eisessig-schwefelsaurer oder ameisen-schwefelsaurer Lösung mittels Blei- oder Platinkathode (Löb), ferner in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mittels Platin- oder Hg-Kathode (Häussermann, Löb) zu deuten sein.

[3]) D.R.P. 43230.

Darstellungsmethode werden dürfte, namentlich für solche mit p-ständigem Halogenatom, da bekanntlich alkalische Reduktionsmittel Halogenatome in o- und p-Stellung zu einer Nitrogruppe durch hydroxylhaltige Reste ersetzen.

Ob trotz der sterischen Hinderung auch o-Halogen-usw.-substituierte Nitrokörper in saurer Lösung in Azoxyderivate übergeführt werden können, müssen weitere Versuche lehren. Auch soll versucht werden, auf elektrolytischem Wege negativ substituierte Nitrokörper in Azoxy- bezw. Azoderivate unter Bedingungen überzuführen, unter welchen sonst auch hier Amine gewonnen werden.

Experimenteller Teil.

Die Reduktionen mittels Zinnchlorür sind der Übersichtlichkeit wegen in folgender Tabelle zusammengestellt, an die sich die nötigen Einzelheiten über die Ausführung der Versuche anschließen, sowie die Beschreibung derjenigen Reduktionen, welche mit Schwefelammonium und mit Zink in essig-salzsaurer Lösung ausgeführt wurden, ferner derjenigen, zu welchen nicht ein Nitrokörper, sondern Dinitroazoxybenzol als Ausgangsmaterial diente.

Reduktion von m-Dinitrobenzol.

(Versuche 1—12 der Tabelle.)

Nach beendeter Reduktion wurde beim Dinitrobenzol im allgemeinen folgendermaßen verfahren: es wurde nach dem Erkalten von etwa ausgeschiedenem Dinitroazoxybenzol abgesaugt, das Filtrat eingeengt, mit überschüssiger Soda oder Bikarbonat zerrieben, die Masse erschöpfend mit Essigäther extrahiert und die essigätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure angerührt und nach dem Erkalten die saure Lösung vom neutralen Rückstand abgesaugt. Aus der Lösung wurde durch Ammoniak etwa vorhandenes m-Nitranilin gefällt; verschiedentlich wurde in der Mutterlauge des m-Nitranilins nach dem Ansäuern m-Phenylendiamin mittels salpetriger Säure nachgewiesen.

Nr.	Angewandter Nitrokörper	g	Zinnchlorür (91 %) g	HCl g	Versuchsanordnung	Zurückgew. Nitrokörper g	Azo-, Azoxy-, Polyazo-, Polyazoxy-, Amidoazoverb. g	Azoxykörper % der Theorie	Amin g	Diamin g	Natriumsalz der Sulfinsäure g
1.	m-Dinitrobenzol	10	22,2 (1½ Mol.)	30 ccm konz. wäßr. Salzsäure	Nitrokörper in siedendem absol. Alkohol + Salzsäure, hierzu nach und nach Zinnchlorür in Alkohol	2,9	1,9	22	0,7	nachgewiesen	0
2.	„	10	22,2 (1½ Mol.)	10 g HCl-Gas	Nitrokörper in 100 ccm abs. Alkohol + HCl, hierzu nach u. nach Zinnchlorür in 70 ccm Alkohol	4,2	1,6	18½	1,55	„	0
3.	„	30	60 (nicht ganz 1½ Mol.)	0	Nitrokörper in 65 ccm sied. abs. Alkohol, hierzu im Verlauf 1 Stde. Zinnchlorür in 185 ccm abs. Alk. getropft, ¼ Stunde weiter gekocht	8	16,3	70½	0	—	0
4.	„	30	67 (1½ Mol.)	0	Nitrokörper in 65 ccm sied. abs. Alkohol, hierzu im Verlauf 1 Stde. Zinnchlorür in 200 ccm abs. Alk. getropft, 1½ Stdn. weiter gekocht	3,4	18,7	72½	0	—	0
5.	„	10	22½ (1½ Mol.)	0	Nitrokörper + Zinnchlorür in 135 ccm abs. Alk. einige Stdn. nach dem Zusammengeben 1 Stde. gekocht, unter Zusatz einiger ccm kons. Salzsäure eingedampft	3,0	2,5	29	1,6	—	0
6.	„	3,3	7½ (1½ Mol.)	0	Nitrokörper + Zinnchlorür in 45 ccm abs. Alkohol bei Zimmertemperatur 4 Tage stehen lassen	0,7	1,0	35	0,2	—	0

Nr.	Angewandter Nitrokörper	g	Zinnchlorür (91 %) g	HCl g	Versuchsanordnung	Zurückgew. Nitrokörper g	Azo-, Azoxy-, Polyazo-, Polyazoxy-, Amidoazoverb. g	Azoxykörper % der Theorie	Amin g	Diamin g	Natriumsalz der Sulfinsäure g
7.	m-Dinitrobenzol	3,3	7½ (1½ Mol.)	0	Nitrokörper + Zinnchlorür in 45 ccm abs. Alk. 6 Tage in der Kälte stehen lassen, dann 1 Stde. lang gekocht	0,95	1,1	38½	0,5	—	0
8.	„	3,3	7½ (1½ Mol.)	0	Nitrokörper + Zinnchlorür in 45 ccm absol. Alkohol 6 Tage stehen lassen, eingedampft	0,8	1,05	37	0,3	—	0
9.	„	3,3	7½ (1½ Mol.)	0	Nitrokörper + Zinnchlorür in 45 ccm. abs. Alk. 5 Wochen stehen lassen; dann von abgeschied. Azoxykörper abgesaugt, letzteren gewogen	—	0,95	33	—	—	0
10.	„	15	33 (1½ Mol.)	0	Nitrokörper in 100 ccm abs. Alkoh. mit Zinnchlorür in 100 ccm Alk. auf einmal versetzt, 1¼ Stde. gekocht, dann 2 Tage stehen lassen	4,1	4,75	37	0,9	—	0
11.	„	15	17 (¾ Mol.)	0	Nitrokörper in 40 ccm sied. abs. Alk., hierzu während ½ St. Zinnchlorür in 60 ccm Alk. getropft, ½ Stunde weiter gekocht	6,1	6,3	97½	0	—	0
12.	„	8	18 (1½ Mol.)	8 HCl-Gas	Nitrokörper in 80 ccm. sied. abs. Alk., hierzu während ½ Stunde Zinnchlorür in 85 ccm abs. Alk. + HCl-Gas	2,8	3,0	43½	0,65	nachgewiesen	0

Nr.	Angewandter Nitrokörper	g	Zinnchlorür (91 %) g	HCl g	Versuchsanordnung	Zurückgew. Nitrokörper g	Azo-, Azoxy-, Polyazo-, Polyazoxy-, Amidoazoverb. g	Azoxykörper % der Theorie	Amin g	Diamin g	Natriumsalz der Sulfinsäure g
13.	Trinitrobenzol	21,3	67,5 (nicht ganz 3 Mol.)	80 g konz. HCl (wäßrig)	Trinitrobenzol in 150 g sied. abs. Alk., hierzu Salzsäure, dann nach und nach Zinnchlorür in wenig abs. Alk.	—	ca. 13¼	—	0,9 isoliert	0,5 isoliert	0
14.	„	10,65	16,9 (nicht ganz 1½ Mol.)	überschüssiges HCl-Gas	Trinitrobenzol in abs. Alk., siedend, + HCl, hierzu während ½ Stde. Zinnchlorür in abs. Alkohol getropft	5,55	ca. 0,65	—	nachgewiesen	nachgewiesen	0
15.	„	10,65	33,75 (nicht ganz 3 Mol.)	24 HCl-Gas	125 g abs. Alk. + 24 HCl auf Trinitrobenzol u. Zinnchlorür verteilt, letzteres nach u. nach zur siedenden Lösung des Trinitrobenzols tropfen lassen	—	ca. 5,7	—	ca. 1,6	nachgewiesen	0
16.	„	10,65	37 (3 Mol.)	20 HCl-Gas	Trinitrobenzol in HCl + 135 ccm sied. abs. Alkohol, hierzu Zinnchlorür in 100 ccm abs. Alk. getropft	0	ca. 5	—	1,75 isoliert	0,5 isoliert	0
17.	Nitrobenzol	24,6	67,5 (nicht ganz 1½ Mol.)	überschüssiges HCl-Gas	Nitrobenzol in siedend. alk. HCl gelöst, hierzu Zinnchlorür in alk. HCl tropfen lassen	8,8 isoliert	0	—	6,6	0	0
18.	„	10	30,2 (1½ Mol.)	40 g konz. wäßrige Salzsäure	Nitrobenzol in 50 ccm sied. abs. Alk., hierzu Zinnchlorür in 60 ccm 95proz. Alk. + konz. HCl tropfen lassen	isoliert	0	—	isoliert	0	0

Nr.	Angewandter Nitrokörper	g	Zinnchlorür (91 %) g	HCl g	Versuchsanordnung	Zurückgew. Nitrokörper g	Azo-, Azoxy-, Polyazo-, Polyazoxy-, Amidoazoverb. g	Azoxykörper % der Theorie	Amin g	Diamin g	Natriumsalz der Sulfinsäure g
19.	Nitrobenzol	20	71 (über $1^1/_2$ Mol.)	0	Nitrobenzol in 50 ccm siedend. absol. Alk. während 30 Min. mit Zinnchlorür in 200 ccm abs. Alk. tropfenweise versetzt	6,6 isoliert	0	—	6,1	0	0
20.	m-Nitrobenzolsulfonsäureest.	8	11,4 (nicht ganz $1^1/_2$ Mol.)	$7^1/_2$	Nitrokörper in viel sied. abs. Alk. + 2 g HCl, hierzu Zinnchlorür in 60 ccm abs. Alk. + 5,5 g HCl tropfen lassen	3,3 isoliert	0	—	1,8 isoliert	0	0
21.	m-Nitrobenzolsulfochlorid	5	7,1 (nicht ganz $1^1/_2$ Mol.)	4	Nitrokörper in 40 ccm abs. Alk., hierzu bei Zimmertemp. nach u. nach Zinnchlorür in 35 ccm abs. Alk. + HCl	0	0	—	—	0	3,55
22.	m-Nitrobenzolsulfochlorid	4	4,5 (1 Mol.)	2,6	Nitrokörper in 32 ccm abs. Alk., hierzu nach u. nach bei Zimmertemp. Zinnchlorür in 22 ccm abs. Alk. + HCl	0	0	0	0	0	3,45
23.	m-Dichlor-p-Bromnitrobenzol	3,7	7,7 ($2^1/_4$ Mol.)	3,5	Nitrokörper in 40 ccm abs. Alk., siedend im Verlauf von 10 Min. mit Zinnchlorür in 34 ccm Alk. + HCl tropfenweise versetzt	0	1,75	—	1,3	0	0
24.	„	1,3	1,8 ($1^1/_2$ Mol.)	0,9	Nitrok. in 16 ccm Alk. sied. während $^1/_4$ Stde. mit Zinnchlorür in 14 ccm abs. Alk. + HCl tropfenweise versetzt	ca. 0,2	0,65	$54^1/_2$	ca. 0,2	0	0

Der neutrale Rückstand bestand gewöhnlich aus einer Mischung von Dinitrobenzol und Dinitroazoxybenzol, welche durch Kochen mit wenig heißem Alkohol, Abkühlen und Absaugen getrennt werden konnten; das m-Dinitroazoxybenzol blieb ungelöst zurück, m-Dinitrobenzol ging in Lösung. Die in der Tabelle angegebenen Werte für wiedergewonnenes Dinitrobenzol sind immer etwas kleiner als die tatsächlich unveränderten Mengen, da sich beim Einengen des stets etwas wasserhaltigen Alkohols immer geringe Quantitäten verflüchtigten.

Bei den Versuchen 1, 2, 5, 6, 7, 8 und 10 wurde reines Dinitroazoxybenzol erhalten, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus konz. HNO_3 zwischen 141° und 145° schwankte; der Schmelzfluß war in diesen Fällen klar.

Bei den Versuchen 3, 4, 11 und 12 dagegen entstand ein Produkt, welches weder aus Salpetersäure, noch aus organischen Lösungsmitteln, selbst nach Kochen mit Tierkohle, einheitlich zu erhalten war. Je nach dem Krystallisationsmittel und den Versuchsbedingungen schmolz es tiefer oder teilweise höher als reines Dinitroazoxybenzol, dabei stets unscharf und unvollkommen. In diesen Fällen waren somit neben einfachem Dinitroazoxybenzol noch ein oder mehrere höher molekulare Produkte entstanden, entweder durch Kondensation der Reduktionszwischenprodukte von Dinitrobenzol und Dinitroazoxybenzol oder derjenigen des Dinitroazoxybenzols mit einander.

Vergleicht man die Bedingungen, unter denen einerseits das monomolekulare, andererseits daneben das höhermolekulare Produkt entsteht, so zeigt sich, daß letzteres sich nur dann bildet, wenn während der Reaktion wenigstens zeitweise nur sehr wenig freie Säure vorhanden ist; dies ist der Fall, wenn man den Nitrokörper nur in Alkohol, ohne Säurezusatz, löst und eine Lösung des Zinnchlorürs zutropfen läßt, welcher nur wenig oder keine freie Säure begemengt wird. Gibt man jedoch die gesamte Zinnchlorürmenge auf einmal zu, so enthält die Lösung auch ohne Säurezusatz infolge der beträchtlichen hydrolytischen Spaltung des Zinnchlorürs viel freie Säure; in diesem Falle bildet sich kein Polyazoxykörper, dafür aber stets Nitranilin. In denjenigen Fällen, in welchen sich Polyazoxykörper bilden, wird diese Reaktion auf Grund von Massen-

wirkung naturgemäß in demjenigen Stadium der Reduktion am meisten in den Vordergrund treten, in welchem die Zahl der Dinitroazoxybenzolmoleküle gegenüber den Dinitrobenzolmolekülen erheblich zugenommen hat, also gegen den Schluß der Reaktion. So erklärt sich die im Verhältnis zur angewandten Zinnchlorürmenge nahezu quantitative Reduktion des Dinitrobenzols zum Dinitroazoxybenzol beim Versuch 11, da hier nur die Hälfte der theoretischen Menge Zinnchlorür zugegeben wurde, und somit am Schluß der Einwirkung selbst bei normalem Verlauf noch ebensoviel Dinitrobenzol- wie Dinitroazoxybenzolmoleküle vorhanden sein mußten; gibt man nun die zweite Hälfte Zinnchlorür allmählich zu, so muß die Polyazoxy-Kondensation mehr und mehr in den Vordergrund treten; da hierzu Reduktionsmittel verbraucht wird, so ist klar, daß trotz der Anwendung berechneter Mengen Zinnchlorür, und obwohl sich kein Amin bildet, ein Teil des Dinitrobenzols unverändert bleiben muß, die Ausbeute an Azoxyprodukt im Verhältnis zum Zinnchlorür somit keine quantitative sein kann (Versuche 3 und 4).

Das Entstehen von Dinitroazoxybenzol bei der Reduktion von Dinitrobenzol mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure war bisher nicht beobachtet worden; dagegen findet sich in der Literatur eine Angabe von Willgerodt[1]) über die Reduktion von Dinitrobenzol zu Dinitroazoxybenzol durch alkoholisches Zinnchlorür ohne Salzsäure; es ist dort jedoch weder die Versuchsanordnung, noch die Ausbeute angegeben und auch von anderen Produkten der Reaktion nichts erwähnt.

Reduktion von symmetrischem Trinitrobenzol.

Hier können sich nicht nur zwei, sondern sogar drei Nitrogruppen an der Reaktion beteiligen, die deswegen recht kompliziert ist. Es seien daher die einzelnen Versuche eingehend beschrieben.

(Versuch 13).

Aus der dunkelrotbraunen Lösung wurde der Alkohol größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge über-

[1]) Ber. 25, 608 (1892); dies. Journ. [2] 45, 145.

sättigt und abgesaugt. Das Filtrat gab an Essigäther 0,5 g 1,3,5-Nitrophenylendiamin ab (s. S. 538). Der braune Filterrückstand gab an Äther 0,7 g ab, die durch verdünnte Salzsäure in 0,55 g Dinitranilin und 0,15 g braunen Rückstand zerlegt werden konnten. Letzterer ließ sich durch Kochen mit konz. Salpetersäure und Fällen mit Wasser in das gelbe Tetranitroazoxybenzol (3,5,3′,5′) von Lobry de Bruyn überführen. Schmelzp. 180° nach vorhergehendem Sintern (reines Produkt 185°) (vergl. später).

Der Rückstand vom Ätherextrakt wurde mit Essigäther ausgezogen (dunkle Masse unlöslich) und der schmierige Verdampfungsrückstand abermals mit Äther behandelt. In denselben gingen zunächst 0,35 g gelbe Substanz, die sich fast ausschließlich als symm. Dinitranilin erwies, dann 2,7 g braungelbes Produkt. Dieses wurde mit konz. Salpetersäure kurz gekocht (rote Dämpfe) und daraus durch Wasser 1,6 g einer Mischung von Tetranitrazoxybenzol und Polyazoxykörpern gefällt. Durch Extraktion mit Benzol, Eindunsten, Kochen des Rückstands mit Salpetersäure und Fällen mit Wasser konnte daraus ein Produkt vom Schmelzp. 175°—180° gewonnen werden.

Aus dem salpetersauren Filtrate der 1,6 g ließ sich durch Neutralisieren mit Ammoniak 1 g dunkle Substanz gewinnen, die ihren Eigenschaften zufolge gleichfalls eine Mischung von Azoxyderivaten darstellte. Sie zeigte ferner Phenoleigenschaften (Löslichkeit in Natronlauge und in überschüssigem Ammoniak, Fällbarkeit durch Säure) und war vermutlich aus Amidoazoderivaten (vergl. Versuch 16) durch Oxydation mittels Salpetersäure entstanden.

Die dunkle Masse, welche oben in Essigäther unlöslich war, wurde mit Aceton behandelt, der Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure gekocht und durch Wasser eine Mischung von Azoxy- und Polyazoxyderivaten gefällt. Das Filtrat ergab mit NH_3 wiederum 1,8 g Substanz (Azoxy- bezw. Polyazoxyderivate) entsprechend dem 1 g von vorhin.

Die durch Wasser erzeugte Fällung wurde durch Benzol extrahiert (Rückstand 7 g einer Mischung von Azoxy- und Polyazoxyderivaten), die Benzollösung eingedampft und der

Rückstand aus Salpetersäure durch Wasser gefällt. Erhalten wurden 1,6 g vom Schmelzp. 172°—175°.

Dieses Produkt wurde für die Analyse nochmals mit Benzol extrahiert, aus konz. Salpetersäure umkristallisiert (Schmelzp. 179°—182° nach vorherigem Erweichen), dann aus Benzol-Ligroïn (Schmelzp. 170°—175°), dann wieder aus Salpetersäure (Schmelzp. 180°—181° unscharf), dann nochmals aus Salpetersäure (Schmelzp. 180°—181° unscharf).

0,1667 g Substanz ergaben 0,2334 g CO_2 und 0,0274 g H_2O.
0,1949 g Substanz ergaben 38 ccm N bei 14,5° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_6O_9N_6$:	Gefunden:
C	38,1	38,2 %
H	1,6	1,8 „
N	22,27	22,75 „.

Schmelzpunkt wie Analysenzahlen lassen somit auf spurenweise Beimengung von (sauerstoffärmeren) Polyazoxyderivaten schließen.

Endlich wurde noch Tetranitroazoxybenzol nach dem Verfahren von Lobry de Bruyn dargestellt (Ausbeute 2,25 g aus 9 g Trinitrobenzol) und die Identität mit meinem Produkt durch die Schmelzpunkts-Mischprobe erwiesen.

(Versuch 14.)

Die Hauptmenge der alkoholischen Salzsäure wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen und der gelbbraune Niederschlag im Exsikkator getrocknet.

Im Filtrat wurden Dinitranilin und Nitrophenylendiamin nachgewiesen. Der Niederschlag wurde längere Zeit mit Salpetersäure gekocht (rote Dämpfe) und in Wasser gegossen, wobei eine dunkelgelbe, harzige Fällung (5,7 g) entstand. Das Filtrat ergab mit NH_3 1,4 g Niederschlag (Schmelzp. 100° bis 120°), der aus Alkohol umkristallisiert, reines Trinitrobenzol (Schmelzpunkt, Mischprobe) darstellte. Dem Filtrat hiervon konnten durch Äther weitere 0,95 g Trinitrobenzol entzogen werden.

5,1 g von oben genannten 5,7 g ließen sich durch Alkohol in 2,15 g Trinitrobenzol und einen Rückstand zerlegen, aus dem durch fraktionierte Kristallisation weitere 0,75 g Trinitro-

benzol und 0,65 g Tetranitroazoxybenzol (Schmelz. 175°—180°) isoliert werden konnten.

(Versuch 16.)

Die Lösung wurde unter mehrfachem Wasserzusatz eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen, abgesaugt, der schwarze Rückstand nochmals auf dem Wasserbad mit Salzsäure behandelt und die salzsauren Extrakte vereinigt. Das, was nicht in die Salzsäure gegangen war, wurde mit Essigäther digeriert, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, der Essigäther durch Abdunsten entfernt, abgesaugt und die schwefelsaure mit der salzsauren Lösung vereinigt. Vom braunen Filterrückstand (4,1 g) wurde die Hälfte durch Salpetersäure oxydiert und daraus durch Wasser gefällt (1,95 g). Da hier die basischen Bestandteile vor der Oxydation sorgfältig entfernt worden waren, wurden diesmal keine Oxydationsprodukte derselben erhalten, d. h. die Mutterlauge der 1,95 g ergab mit NH_3 keine Fällung.

Die 1,95 g stellten wieder eine Mischung von Azoxykörpern dar und gaben an viel heißen Alkohol ein Produkt vom Schmelzpunkt ca. 172° ab, dessen Gemenge mit reinem Tetranitroazoxybenzol bei ca. 175°—182° schmolz.

Die schwefel-salzsaure Lösung wurde mit Bicarbonat übersättigt, abgesaugt und Filtrat und Rückstand mehrfach ausgeäthert. In den Äther gingen im ganzen 3 g. Darauf wurden beide noch mit Essigäther extrahiert, der 0,9 g schwarze Substanz aufnahm. Aus den 3 g und den 0,9 g ließen sich durch Trennung mittels Wassers usw. 1,75 g symm. Dinitranilin, 0,5 g symm. Nitrophenylendiamin (Mischprobe) und 0,95 g eines braunen Körpers isolieren.

Eine Probe des letzteren löste sich in Salpetersäure unter Entwicklung roter Dämpfe und wurde durch Wasser nur zum kleinsten Teile und als Schmiere gefällt. Er wurde zur Reinigung in Eisessig gelöst, filtriert und durch NH_3 gefällt. Er stellte dann ein braunes, amorphes Pulver dar, das sich nach vorhergehendem Sintern bei ca. 200° zersetzte, in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen glatt löslich war und daraus durch NH_3 wieder gefällt wurde. Der Körper wurde zur Analyse mehrfach mit Wasser ausgekocht, in welchem er nahezu

unlöslich war, und schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen, dann bei 107° zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1249 g Substanz ergaben 0,1906 g CO_2 und 0,0362 g H_2O.

Gefunden: C = 41,6 H = 3,2 %.

Für Amidotrinitroazobenzol würde sich berechnen:

$C_{12}H_8O_6N_6$: C = 43,4 H = 2,4 %.

Daß das Produkt eine Amidogruppe enthält, geht auch aus seiner Acetylierbarkeit hervor, indem es nach Eindampfen mit Essigsäureanhydrid nicht mehr in verdünnter HCl löslich ist und aus konz. Schwefelsäure auf Wasserzusatz ausfällt. Da es jedoch weder einen Schmelzpunkt aufweist, noch kristallisierbar ist, kann natürlich möglicherweise ein Gemenge verschiedener Verbindungen vorliegen.

Versuch 15 wurde ähnlich wie 16 ausgeführt. Bei einem ferneren Versuch schmolzen die Azoxyderivate nicht niederer, als Tetranitroazoxybenzol, sondern wesentlich höher (gegen 235° unter Zersetzung, nach geringem Sintern von 175° an). Bekanntlich zeigen Azoxyderivate vielfach eine ausgeprägte Tendenz, feste Lösungen zu bilden, sodaß auch bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen des nieder schmelzenden Bestandteiles der Schmelzpunkt doch höher liegen kann.

Reduktion von Nitrobenzol.

(Versuche 17—19.)

Die Versuche wurden folgendermaßen aufgearbeitet: durch Wasserdampf wurde zunächst der Alkohol, dann unverändertes Nitrobenzol abgeblasen, der Kolbenrückstand mit Natronlauge oder Soda übersättigt und der basische Bestandteil abdestilliert. Im Kolben hinterblieb alsdann nichts Ätherlösliches. Das Nitrobenzol und der basische Bestandteil wurden im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Es ging nur Nitrobenzol, bezw. Anilin und Chloraniline (Siedep. bis 220° unter gew. Druck, bei Versuch 17) über; die geringen dunklen Spuren, welche auch bei der Vakuumdestillation des Nitrobenzols und Anilins im Kolben verblieben, enthielten auch kein Azo- oder Azoxybenzol; denn in alkoholischer Lösung ergaben sie beim Einleiten von schwefliger Säure kein Benzidinsulfat, während andererseits noch Nitrobenzol durch seinen

Geruch und Anilin durch die Chlorkalk-Reaktion nachzuweisen waren. Auch der Kolbenrückstand der Wasserdampfdestillation ergab in salzsaurer Lösung mit Natriumsulfat kein Benzidinsulfat; in allen Fällen waren somit Azobenzol, Azoxybenzol und Benzidin nicht entstanden, sondern neben unverändertem Nitrobenzol nur Anilin, Halogenaniline und geringe Mengen vermutlicher Oxydationsprodukte der genannten Amine.

Reduktion von m-Nitrobenzolsulfonsäureester.

(Versuch 20.)

m-Nitrobenzolsulfonsaures Kalium, welches als Ausgangsmaterial diente, besitzt die meines Wissens in der Literatur nicht erwähnte charakteristische Eigenschaft, bei hoher Temperatur zu schmelzen und kurz darauf zu verpuffen.

Das Kaliumsalz wurde in das Chlorid verwandelt, dieses 2 Tage lang mit viel absolutem Alkohol gekocht und dann gemäß den Angaben in der Tabelle reduziert. Nach 24stündigem Stehen der Lösung schied sich ein farbloser Körper ab, der in heißem Wasser gelöst, durch H_2S entzinnt und durch Eindampfen rein gewonnen wurde (Metanilsäure 0,85 g).

Vom alkoholischen Filtrat (350 ccm) wurden 200 ccm eingedampft, der Rückstand zur Trennung von Metanilsäure und ätherlöslichen Verbindungen (Nitrobenzolsulfonsäure, etwa noch nicht verseiften Estern, Zinnchlorid) mit Äther unter Einleiten von trockenem HCl-Gas behandelt, das Ungelöste in heißem Wasser aufgenommen, von Zinnresten durch H_2S befreit und eingedampft. Es hinterblieben 0,5 g Metanilsäure. Das ätherische Filtrat wurde eingedampft, in heißem Wasser aufgenommen, H_2S eingeleitet, filtriert, eingedampft, in Äther gelöst, HCl eingeleitet, filtriert. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, nochmals entzinnt und eingedampft. So wurden noch 0,05 g Metanilsäure erhalten, die als Ester in die ätherische Lösung gegangen sein konnten. Die Metanilsäure wurde durch einen Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen der käuflichen Säure identifiziert.

Das ätherische Filtrat wurde eingedunstet, in wäßriger Lösung wiederholt durch H_2S entzinnt und schließlich mit konz. $BaCl_2$-Lösung versetzt. Das ausfallende Bariumsalz (1,45 g) wurde als m-nitrobenzolsulfonsaures Barium erkannt,

durch seine Farblosigkeit und relative Leichtlöslichkeit (Unterschied von azoxybenzoldisulfonsaurem Barium), ferner durch Überführung in das charakteristische m-nitrobenzolsulfonsaure Kalium mittels Chlorkalium.

Die restlichen 125 ccm der ursprünglichen alkoholischen Lösung wurden in der Wärme mit trockener Soda geschüttelt, abgesaugt und eingedampft. Der Rückstand betrug 1,55 g Natriumsalz, auf die Gesamtmenge der ursprünglichen Lösung berechnet 4,35 g, welches obiger Bestimmung zufolge 1,05 g metanilsaures Natrium enthalten mußte. Um zu sehen, ob die übrigen 3,3 g nur nitrobenzolsulfonsaures Natrium waren, wurden 0,5 g des Salzes (abzüglich des metanilsauren Natriums 0,4 g) in 5 ccm Wasser gelöst und mit 0,5 g KCl in 2 ccm Wasser versetzt. Es fielen 0,3 g Kaliumsalz der Nitrobenzolsulfonsäure aus; das Filtrat ergab beim Eindampfen und Aufnehmen in sehr wenig kaltem Wasser noch mehr von diesem Salz (vergleichender Schmelzpunkt auf einem Platinspatel mit dem käuflichen Salze). Daß das Natriumsalz kein azoxysulfonsaures Salz und kein nitrobenzolsulfinsaures Salz enthielt, wurde ferner dadurch festgestellt, daß kein schwerlösliches Bariumsalz und keine Liebermannsche Reaktion mit demselben erhalten werden konnten.

Aus obigen Beobachtungen geht hervor, daß die Reduktion im wesentlichen mit freier Säure verlief, der zunächst gebildete Ester somit großenteils verseift wurde.

Reduktion von m-Nitrobenzolsulfonchlorid. (Versuch 22).

Fünf Minuten nach beendetem Eintragen des Zinnchlorürs wurde mit einem Überschuß an Bikarbonat und Soda versetzt, auf dem Wasserbade kurz erwärmt, abgesaugt und eingedampft. Das erhaltene Salz (3,45 g) enthielt keine durch KCl nachweisbare Menge Nitrobenzolsulfonsäure und war nahezu reines nitrobenzolsulfinsaures Natrium, welches somit in einer Ausbeute von 91 % der Theorie entstanden war, obwohl rohes Chlorid als Ausgangsmaterial gedient hatte. In wäßriger Lösung wurde mit Silbernitrat sogleich das reine Silbersalz der Säure gewonnen und zwar in einer Ausbeute von 71,5 % der Theorie, auf das Chlorid berechnet (1,65 g Silbersalz aus 1,5 g Na-Salz).

Die Natur des Natriumsalzes wurde außer durch das charakteristische Silbersalz noch durch die Überführung des letzteren in die freie Säure außer Zweifel gestellt. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und dann mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure geschüttelt (spez. Gew. 1,055); die ätherischen Auszüge hinterließen eine farblose Säure vom Schmelzp. 95°—96°; die Literaturangaben über den Schmelzpunkt der Säure schwanken zwischen 94° und 98°.

Da meine Säure in ihren Eigenschaften von den Angaben, welche Limpricht[1]) über dieselbe macht, darin erheblich abwich, daß sie sich wochenlang auf einem Uhrglas an der Luft unverändert aufbewahren ließ, während sie nach Limpricht zerfließen und dabei in Nitrobenzolsulfonsäure übergehen soll, war es nötig, das Präparat auch nach Limprichts Angaben zu gewinnen und mit dem meinigen zu vergleichen. Limbricht[2]) gibt an, die beste Methode zur Gewinnung der Säure sei die Reduktion von Nitrobenzolsulfochlorid mit Natriumsulfit, teilt jedoch nichts über die Ausbeute mit. Ich nehme an, daß dieselbe sehr von Zufälligkeiten abhängt; denn ich konnte nach Limprichts Angaben das Silbersalz der Sulfinsäure nur mit einer Ausbeute von 22,3 % der Theorie erhalten, während meine Methode 71,5 % ergab.

Im Übrigen zeigte die nach Limpricht gewonnene Säure genau die gleiche Luftbeständigkeit, wie die nach meiner Methode erhaltene. Sie zeigte den gleichen Schmelzpunkt, und auch eine Mischprobe ergab die Identität beider Produkte. Ich habe die Säure schließlich noch durch Oxydation nach verschiedenen Methoden in die Sulfonsäure zurückverwandelt und in allen Fällen letztere durch ihr Kaliumsalz charakterisiert.

Die Oxydation verläuft augenblicklich in der Kälte, wenn man eine wäßrige Lösung des nitrobenzolsulfinsauren Natriums mit einer wäßrigen Kaliumpermanganatlösung oder einer verdünnt schwefelsauren Chromsäurelösung versetzt. Langsam verläuft die Oxydation mit überschüssigem Braunstein und ver-

---

[1]) Ber. 25, 75 (1892).

[2]) Ber. 20, 1241 (1887); Ann. Chem. 278, 243 (1894).

dünnter Schwefelsäure, indem nach kurzem Kochen und Isolieren der organischen Salze zwar nitrobenzolsulfonsaures Kalium nachgewiesen werden kann, aber auch noch unveränderte Sulfinsäure durch die Liebermannsche Reaktion zu erkennen ist. Gibt man eine Eisenchloridlösung zur Lösung des Natriumsalzes der Sulfinsäure, so fällt deren Eisensalz mit gelbbrauner Farbe aus; beim Erwärmen geht es in Lösung. Auch nach Säurezusatz tritt keine Oxydation ein, da es nicht gelingt, nitrobenzolsulfonsaures Kalium nachzuweisen.

Somit zeigt sich bei den Sulfinsäuren, was auch anderwärts vielfach beobachtet wurde, nämlich daß die Einführung saurer Reste in den Kern die Oxydationsfähigkeit herabdrückt.

Darstellung von p-Brom-m-Dichlornitrobenzol.

Der Ersatz der Amidogruppe durch Halogen in wäßriger Säure bei Gegenwart von Kupfer gelingt hier nur sehr schwer; Zinke fand beim Versuch, Chlor einzuführen, daß sehr leicht das entsprechende Phenol entsteht. Brom kann jedoch glatt in folgender Weise eingeführt werden:

0,6 g 2,6-Dichlor-4-Nitranilin vom Schmelzpunkt ca. 183° (Schmelzpunkt des reinen Körpers 188°) wurden auf dem Wasserbad in 20 ccm Eisessig gelöst, dann 5 ccm Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,49 zugegeben und allmählich 0,5 g fein gepulvertes Natriumnitrit eingetragen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde in Wasser gegossen. Es fielen 0,65 g rohes Bromderivat aus.

Bei einem zweiten Versuche gelangten 7,5 g Dichlornitranilin zur Verwendung, die in 240 ccm Eisessig gelöst, dann mit 50 g Bromwasserstoffsäure (1,49) und 7 g Natriumnitrit versetzt wurden. Das Rohprodukt wog diesmal 8,5 g.

Das rohe Bromdichlornitrobenzol war fleischfarbig und schmolz unscharf bei 80°. Nach mehrmaliger Kristallisation aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 87°—88°, wonach er sich nicht mehr änderte.

Der Körper ist in reinem Zustande farblos, so nach der Destillation mit Wasserdampf, mit dem er aber nur wenig flüchtig ist. Durch Umkristallisieren ist jedoch die zäh anhaftende schwache Färbung kaum zu entfernen. In den meisten Lösungsmitteln ist das Bromdichlornitrobenzol leicht löslich.

Auch beim symmetrischen Dinitranilin ist die Amidogruppe in der beschriebenen Weise glatt durch Brom zu ersetzen, während Chlor in analoger Weise nicht eingeführt werden kann. Hierüber soll in einem anderen Zusammenhange berichtet werden.

0,2216 g Substanz ergaben 9,7 ccm N bei 16,5° und 750 mm.

	Berechnet für $C_6H_2O_2NCl_2Br$:	Gefunden:
N	5,17	5,02 %.

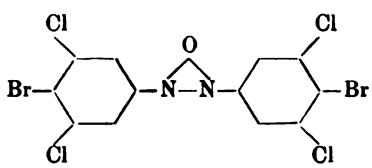
Reduktion des Dichlorbromnitrobenzols. (Versuche 23 und 24).

Der Azoxykörper ist in diesem Falle in Alkohol vollkommen unlöslich und scheidet sich daher bereits während der Reduktion quantitativ ab. Am Schluß wird abgesaugt. Das rohe Tetrachlordibromazoxybenzol ist nahezu rein; es schmilzt von 216°—218°, nach einmaliger Kristallisation aus Eisessig — in dem es, wie in anderen Lösungsmitteln, nur wenig löslich ist — bei 220°—221° und stellt hellgelbe, eigentümlich verwachsene Nadeln dar.

0,1128 g Substanz ergaben 0,1199 g CO_2 und 0,0128 g H_2O.
0,1891 g Substanz ergaben 7,1 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_4ON_2Cl_4Br$:	Gefunden:
C	29,1	29,0 %
H	0,81	1,26 „
N	5,67	5,95 „.

Dem Körper kommt die Konstitution



zu.

Das Filtrat vom Azoxyderivat wurde eingedampft, mit überschüssigem Bikarbonat und Essigäther behandelt und der Essigätherrückstand durch verdünnte Salzsäure in unveränderten Nitrokörper und Amin zerlegt, welches aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gewonnen wurde. Das Rohprodukt schmolz bei 115°—120°. Es wurde zur Reinigung aus Benzol umgelöst und dann aus Wasser oder verdünntem Alkohol kristallisiert.

Das m-Dichlor-p-Brom-Anilin bildet in ganz reinem Zustand farblose Nadeln vom Schmelzp. 126°; doch ist es gewöhnlich schwach rosa bis sämisch gefärbt. Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, bildet jedoch ein schwer lösliches Sulfat.

0,1073 g Substanz ergaben 5,8 ccm N bei 13° und 752½ mm.

	Berechnet für $C_6H_4NCl_2Br$:	Gefunden:
N	5,81	6,32 %.

Reduktion von m-Dinitroazoxybenzol durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Es blieb noch nachzuweisen, daß bei der Reduktion der negativ substituierten Nitrokörper die Reaktion tatsächlich vom Hydroxylaminderivat ab in zwei verschiedenen Richtungen, nämlich weiterer Reduktion und Kondensation, verläuft, daß somit Amin und Azo- resp. Azoxyderivat neben einander entstehen und nicht das Amin über den Azoxykörper hinweg, daß somit letzterer kein Zwischenprodukt ist.

Diese Frage war sehr einfach zu lösen: war die Azo- resp. Azoxystufe eine Zwischenstufe der Reaktion, so mußte daraus unter den für die Reduktion des ursprünglichen Nitrokörpers gewählten Bedingungen in den Fällen glatt das Amin, eventuell neben Diamin, erhältlich sein, in welchen bei der Reduktion des Nitrokörpers nur Azo- oder Azoxyderivat neben Amin, resp. Diamin erhalten wurde. Führte dagegen in einem solchen Falle die Reduktion des Azoxy- oder Azokörpers zu anderen, bei der Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers nicht beobachteten Produkten, z. B. Amidoazoxy-, Amidoazo- oder Benzidinderivaten, so konnten der Azoxy- resp. Azokörper nicht Zwischenprodukte der Reduktion zum Amin sein.

Der Versuch entschied, wie vorauszusehen war, in letzterem Sinne: m-Dinitroazoxybenzol ergab unter wechselnden Bedingungen mit Zinnchlorür und Salzsäure keine Spur von m-Nitranilin.

1. Reduktion durch drei Moleküle Zinnchlorür.

0,85 g Dinitroazoxybenzol wurde in 100 ccm abs. Alkohol zum Sieden erhitzt und hierzu 2,2 g 91prozent. Zinnchlorür in 40 ccm absolutem Alkohol zugetropft. Die gelbe Lösung

wurde unter wiederholtem Wasserzusatz eingeengt, dann mit Bikarbonat übersättigt und abgesaugt. Dem getrockneten Filterrückstand wurden durch Äther 0,65 g braune Substanz entzogen. Aus dem Filtrat wurden durch Ausäthern weitere 0,05 g gewonnen. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure ging das meiste in Lösung; es hinterblieben 0,15 g unverändertes Ausgangsmaterial. Ammoniak fällte aus der salzsauren Lösung 0,44 g einer gelben Aminmischung, die erst von 120° ab sinterte. In kochendes Wasser ging ein Teil der Substanz hinein; sie kristallisierte daraus mit dem Schmelzpunkt von 120° an, unscharf. Damit war erwiesen, daß kein m-Nitranilin entstanden war, welches ja bereits bei 114° schmilzt. Über die Natur der entstandenen Produkte konnte die Reduktion mit mehr Zinnchlorür Auskunft geben.

2. Reduktion durch 6 Moleküle Zinnchlorür.

5 g m-Dinitroazoxybenzol wurden in 50 ccm Aceton gelöst, hierzu 110 ccm alkoholische Salzsäure (16 g HCl enthaltend) gegeben und zur siedenden Lösung im Verlauf einer Viertelstunde 26 g 91 prozent. Zinnchlorür in 100 ccm abs. Alkohol getropft. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Soda übersättigt und mit Benzol-Essigäther extrahiert. Es wurden 3,2 g einer schmierigen dunkeln Masse gewonnen. Dieselbe wurde in der Wärme mit verdünnter Salzsäure behandelt, von Spuren eines nicht basischen Körpers (der beim Kochen mit Salpetersäure rote Dämpfe entwickelte, dann beim Erkalten auskristallisierte und vielleicht Dinitroazobenzol war) abgesaugt und durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wog 1,2 g, war gelbbraun und schmolz unscharf von 130° an. Er wurde aus Wasser, dann aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 145° kristallisiert; eine andere Probe kristallisierte aus Benzol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 145°—146°. Durch Acetylierung entstand daraus eine Verbindung, welche als Rohprodukt bei 245° unter Zersetzung schmolz.

Da ich vermutete, daß hier eine Mischung von 3.3'-Diamidoazoxybenzol mit dem zugehörigen Azokörper vorlag, — solche Mischungen kristallisieren ja sehr oft einheitlich und mit scharfem Schmelzpunkt — so stellte ich das Diamido-

azoxybenzol nach Nölting und Fourneaux[1]) dar. Ich erhielt diesen Körper, der bei 150° schmelzen soll, mit einer schwer zu entfernenden Beimengung, die seinen Schmelzpunkt auf 130° herabdrückte; eine Mischung desselben mit meinem Derivate schmolz zwischen 130° und 145° unscharf.

Das Filtrat der 1,2 g ergab nach Salzsäurezusatz durch salpetrige Säure eine intensive m-Diaminreaktion, was auch der Leichtlöslichkeit des in Lösung befindlichen Anteils entsprach.

Für den vorliegenden Zweck war eine weitere Untersuchung dieser Reduktionsprodukte wertlos.

Reduktion von Nitrokörpern durch andere Reduktionsmittel.

1. Zink und Salzsäure.

Wie Zinnchlorür, so mußten auch andere Reduktionsmittel unter entsprechenden Bedingungen Kondensation nach der Reduktion bewirken.

Als besonders geeignet gelangte vorläufig nur Zink mit Salzsäure zur Verwendung, dem der Nitrokörper während jeder Phase der Reduktion im Überschuß, also in gelöster Form, dargeboten wurde. Auch hier konnte der Einfluß der Dissoziation an dem völlig verschiedenen Verhalten von Trinitrobenzol und Nitrobenzol konstatiert werden.

a) 5 g Trinitrobenzol wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 5 g granuliertem Zink am Rückflußkühler gekocht. Nach einiger Zeit wurden 6 ccm konz. Salzsäure zugegeben, weiter gekocht und dies zweimal wiederholt. Schließlich wurde die dunkle Lösung vom abgeschiedenen schwarzen Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Sodalösung übersättigt und filtriert. Der Filterrückstand gab an Benzol 1,8 g unverändertes Trinitrobenzol ab. Das sodaalkalische Filtrat wurde ausgeäthert, wodurch 0,15 g Dinitranilin gewonnen wurden.

Der schwarze Niederschlag, der ein feines, amorphes, in allen Lösungsmitteln, selbst in rauchender Schwefelsäure unlösliches Pulver darstellte (nur Salpetersäure löste es unter Zerstörung) wurde mit verdünnter, dann mit konz. Salzsäure,

[1]) Ber. 30, 395 (1897).

darauf mit Eisessig und Alkohol ausgekocht und bei 115° bis 120° getrocknet. Der Körper erwies sich als halogenhaltig und wog 1,9 g.

0,1237 g Substanz ergaben 21,3 ccm N bei 19,5° und 748 mm.
0,1097 g Substanz gaben 18,7 ccm N bei 20° und 750 mm.

		Gefunden:
N	19,44	19,25 %.

Da bei Verwendung von Salzsäure ein halogenhaltiges Produkt entstand, wurde bei einem weiteren Versuche behufs Ermittelung der Zusammensetzung des schwarzen Körpers die Salzsäure weggelassen.

b) 5 g Trinitrobenzol in viel Eisessig wurden mit ca. 15 g granuliertem Zink 14 Stunden lang gekocht. Das schwarze Produkt wurde wie oben gereinigt, wonach es keine anorganischen Beimengungen enthielt, und im Xylolbad während 37 Stunden zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1980 g Substanz ergaben 0,3675 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.
0,1431 g Substanz ergaben 25,4 ccm N bei 18½° und 763 mm.

			Gefunden:		
C	50,62	H	2,6	N	20,51 %.

Die vom schwarzen Produkt abfiltrierte essigsaure Lösung roch nach Übersättigen mit Kaliumkarbonat deutlich nach Ammoniak. Wurde abgesaugt, das Filtrat mit festem Natron versetzt und destilliert, so ging reichlich Ammoniak über.

Da ich feststellen konnte, daß symmetrisches Dinitranilin und symmetrisches Nitrophenylendiamin beim Kochen mit Alkali kein Ammoniak entwickeln — letzteres läßt sich sogar aus verdünnter Natronlauge umkristallisieren — so konnte das Ammoniak nur von symmetrischem Triamidobenzol herrühren.

Die Kaliumkarbonatfällung wurde mit absol. Alkohol ausgekocht, die Lösung filtriert, eingedampft und mit heißem Wasser extrahiert. Die Eigenschaften des Extrakts ließen auf eine Mischung von symmetrischen Acetylamidoresorcinen schließen; denn kochende Natronlauge machte daraus Ammoniak frei.

Der Rückstand von dem wäßrigen Auszug wurde aus Alkohol kristallisiert; es wurde so eine reichliche Menge unverändertes Trinitrobenzol erhalten.

Was die Natur des schwarzen Körpers anbetrifft, so läßt sich dieselbe im Prinzip aus der Art der übrigen Reaktionsprodukte und aus seiner empirischen Zusammensetzung ableiten. Es müssen mehrere Nitrosonitrobenzol- und Amidoresorcinreste zu einem Polyazokörper zusammengetreten sein; denn daß ein Polyazokörper vorliegt, ergibt sich aus der schwarzen Farbe und Unlöslichkeit; daß derselbe an Stelle von Nitrogruppen Hydroxyl- oder acetylierte Hydroxylgruppen enthalten muß, geht daraus hervor, daß der Stickstoffgehalt nicht höher ist, als beim Trinitrobenzol, obwohl infolge von Sauerstoffaustritt der Kohlenstoffgehalt von 34 % auf 50 % gestiegen ist. Auch aus dem Verhalten gegen Salpetersäure folgt, daß außer Nitrogruppen noch andere vorhanden sind; denn Nitroazokörper werden durch Salpetersäure zu Azoxyverbindungen oxydiert und nicht zerstört. Schließlich spricht dafür das Auftreten von Reduktionsprodukten in der Lösung, welche ihren Stickstoff leicht als NH_3 abgeben (Triamidobenzol, Diaminophenol).

Wichtig für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung ist, daß das Produkt auch bei Anwesenheit von Salzsäure entsteht.

c) 17,2 g Nitrobenzol wurden in einer Mischung von 200 ccm Eisessig und 12 ccm konz. Salzsäure mit 10 g gran. Zink am Rückflußkühler gekocht. Nachdem die erste heftige Reaktion zu Ende war, wurden weitere 12 ccm konz. Salzsäure zugegeben und weiter gekocht, bis alles Zink gelöst war. Die violette Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt und im Dampfstrom destilliert. Das übergangene Öl wurde mit Salzsäure versetzt, abermals im Dampf destilliert und das Öl fraktioniert. Es wurden so 8,1 g Nitrobenzol erhalten. Der Kolbenrückstand wurde mit Alkali übersättigt und durch Dampf destilliert, wobei 2,3 g Anilin gewonnen wurden (Siedep. 78°—80° bei 14 mm).

Der violette Kolbenrückstand der ersten Dampfdestillation enthielt fast schwarze Farbstoffklumpen, die sich in Essigsäure leicht lösten. Die violette Lösung, wie auch der feste Farbstoff ergaben in Salzsäure mit Natriumsulfat keine Fällung (kein Benzidin). Vermutlich verdankte der dunkle Farbstoff

seine Entstehung der oxydierenden Wirkung von Nitrobenzol auf Anilin. Azoderivate hatten sich jedenfalls nicht gebildet.

2. Schwefelammonium.

Die verschiedene Wirkungsweise von Schwefelammonium und Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung auf Dinitrobenzol, wobei Schwefelammonium zum Amin, Schwefelnatrium zum Azoxykörper führt, ließ es wünschenswert erscheinen, die Frage experimentell zu entscheiden, ob Schwefelammonium etwa auch zunächst zur Azoxystufe führt und daraus erst durch weitere Reduktion das Amin entsteht.

Wäre dies der Fall, so müßte entweder die Hälfte der für die Reduktion zum Amin berechneten Menge Schwefelammonium zum Azoxykörper führen, oder letzterer müßte leichter reduzierbar sein als der ursprüngliche Nitrokörper und aus diesem Grunde nicht gefaßt werden können.

Der Versuch hat ergeben, daß beides nicht zutrifft. Im Sinne der im theoretischen Teil entwickelten Anschauungen muß daher für die Wirkungsweise des Schwefelammoniums angenommen werden, daß dasselbe entweder die primären Reduktionsprodukte (Nitrosokörper und Hydroxylaminderivat) mit unendlich großer Geschwindigkeit weiter reduziert, was unwahrscheinlich ist; oder aber — und dies scheint mir in anbetracht des verschiedenen Effekts von Schwefelnatrium und Schwefelammonium sehr wohl möglich — Schwefelammonium führt überhaupt nicht zum Nitroso- oder Hydroxylaminderivat, sondern zu andersartigen Zwischenprodukten, vielleicht unter Ersatz von O durch S, der dann seinerseits rasch wieder herausreduziert und durch Wasserstoff ersetzt würde.

a) Reduktion von m-Dinitrobenzol mit $1^1/_2$ Molekülen Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung.

20 g m-Dinitrobenzol in 75 ccm siedendem abs. Alkohol wurden tropfenweise mit der $1^1/_2$ Mol. H_2S entsprechenden Menge einer Lösung versetzt, welche aus abs. Alkohol, konz. NH_3 und H_2S bereitet worden war und pro ccm 0,1122 g H_2S enthielt. Neben unverändertem Dinitrobenzol wurde nur Nitroanilin erhalten, dagegen keine Spur von Dinitroazoxybenzol.

b) Reduktion von m-Dinitroazoxybenzol durch Schwefelammonium.

Zu 10 g Dinitroazoxybenzol in 100 ccm siedendem absoluten Alkohol wurden 120 ccm einer Lösung getropft, die aus 1200 ccm abs. Alkohol, 800 ccm NH_3 und H_2S dargestellt worden war und pro ccm 0,1 g H_2S enthielt. Dann wurde noch $3^1/_2$ Stunden lang weiter gekocht, nach dem Erkalten von Schwefel abgesaugt, eingedampft und der zähe Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgekocht.

Die salzsaure Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser gekocht, heiß filtriert und durch Natronlauge gefällt. Es wurden so 3,7 g eines braunen Amingemisches erhalten. Dasselbe bestand jedoch nur zu ca. 40 % aus m-Nitranilin, welches aus der Mischung isoliert wurde, indem dieselbe in heißer verd. Salzsäure gelöst, nach dem Erkalten filtriert, mit Wasser verdünnt, in der Siedehitze mit NH_3 übersättigt und heiß filtriert wurde. Das Filtrat ergab beim Erkalten m-Nitranilin (Schmelzp. 110°—112°, Mischprobe). Aus der Mutterlauge wurde durch Ausäthern der Rest gewonnen.

Beim Filtrieren der ammoniakalischen Lösung blieben dunkle, höher molekulare Produkte zurück.

Der Teil des obigen zähen Rückstandes, welcher nicht in die verd. Salzsäure gegangen war, wurde mit Benzol extrahiert, wodurch 1,8 g eines orangefarbenen Körpers gewonnen wurden, der sich durch seine Farbe und seine relativ große Löslichkeit in Alkohol als m-Dinitroazobenzol erwies. Demgemäß ließ er sich durch Kochen mit Salpetersäure in das Azoxyderivat zurückverwandeln.

Was nicht in das Benzol gegangen war, wurde mit Essigäther behandelt. Dadurch konnten 1,4 g Substanz vom Schmelzp. 197°—198° isoliert werden. Da dieser nicht basische Körper von so hohem Schmelzpunkte nur das Hydrazoderivat sein konnte, wurde dessen Natur durch Umlagerung in ein basisches Produkt (Benzidinder.) klargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in konz. Schwefelsäure gelöst und in viel Wasser gegossen. Es fiel nichts aus. Erst auf Ammoniakzusatz entstand ein brauner Niederschlag, der aus verd. Alkohol gelbbraun mit unscharfem Schmelzp. (150°—200°) kristallisierte.

Die Natur des Hydrazokörpers ergab sich auch daraus, daß er nach dem Kochen mit Salpetersäure aus derselben als — allerdings etwas verunreinigter — Azoxykörper auskristallisierte.

Darstellung von symm. Dinitranilin und symm. Nitrophenylendiamin.

Um die basischen Produkte der Einwirkung von Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure auf Trinitrobenzol identifizieren zu können, war es notwendig, das bereits von Bader[1]) und von de Kock[2]) gewonnene symm. Dinitranilin nach den Angaben dieser Forscher darzustellen, und von diesem Körper ausgehend, zum bisher noch unbekannten symmetrischen Nitrophenylendiamin zu gelangen.

1. Reduktion von Trinitrobenzol zu Dinitranilin.

Verfährt man nach der Vorschrift von Bader oder den unwesentlich verschiedenen Angaben von de Kock, so ist die Ausbeute an Dinitranilin stets sehr schlecht, indem man aus 15 g Trinitrobenzol nur ca. $5^1/_2$ g Amin erhält; in folgender Weise entsteht eine bessere Ausbeute bei beträchtlicher Alkoholersparnis:

15 g Trinitrobenzol in 300 ccm kräftig siedendem Alkohol werden tropfenweise mit 80 ccm einer Lösung versetzt, welche aus 100 g absolutem Alkohol, 54 g konz. NH_3 und H_2S dargestellt worden war und 7,7 Gewichtsprozente H_2S enthielt, somit 5,4 g H_2S (statt der berechneten 7,2 g). Es wurde noch $1^1/_2$ Stunden lang weiter gekocht, nach dem Erkalten vom Schwefel abgesaugt, der Alkohol abdestilliert, am Rückflußkühler mehrfach mit Wasser extrahiert und heiß filtriert. Es kristallisierten 7,1 g Dinitranilin vom Schmelzp. 154°—157° nach vorhergehendem Sintern aus.

Das Filtrat wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und mehrfach mit Essigäther geschüttelt, und ergab 1,2 g Substanz, welche sich durch Kristallisation in 0,5 g Dinitranilin und etwas Diamin zerlegen ließ.

---

[1]) Ber. 24, 1654 (1891).

[2]) Rec. des trav. chim. d. Pays-Bas 20, 112.

Bei der Extraktion mit Wasser waren 6,3 g olivengrüne Substanz ungelöst geblieben, aus welcher sich neben Schwefel 0,35 g Dinitranilin und 0,4 g braune Substanz vom Zersetzungspunkt ca. 240° isolieren ließen.

Die Gesamtausbeute an Dinitranilin betrug somit 8 g, würde jedoch bei Verwendung von $^1/_3$ mehr H_2S, d. h. bei Anwendung der berechneten Menge, voraussichtlich noch erhöht werden können.

Das Dinitranilin zeigte nach mehrmaliger Kristallisation aus Wasser und auch aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 158°—159° (Literaturangabe 159°); es schmolz jedoch nie unter Meniskusbildung, sondern blieb stets partiell an der Wand der Schmelzröhre hängen. Auch durch Destillation mit überhitztem Dampf (Dampftemperatur 140°—180°) und nachfolgende Kristallisation änderte sich dieses Verhalten nicht.

Das noch nicht beschriebene Acetyl-Dinitranilin erhält man durch Abdampfen des Amins mit Essigsäureanhydrid. Das Rohprodukt (Schmelzp. 184°) wurde aus Wasser, in welchem es nur schwer löslich ist, in sämischen Nadeln vom Schmelzp. 186°—187° erhalten.

0,2149 g Substanz ergaben 36,3 ccm N bei 26° und 754 mm.

	Berechnet für $C_8H_7O_5N_3$:	Gefunden:
N	18,6	18,6 %.

2. Reduktion von symmetrischem Dinitranilin zu symm. Nitrophenylendiamin.

5 g Dinitranilin in 50 ccm siedendem absolutem Alkohol wurden mit 41 ccm der letzt erwähnten Schwefelammoniumlösung (enthaltend 2,8 g H_2S) versetzt und das Ganze 3 Stunden lang gekocht. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure übersättigt, filtriert, stark eingeengt und konz. NH_3 zugegeben. Es fielen 3,35 g Diamin aus. Aus dem Filtrat ließen sich nach Absättigen mit Kaliumcarbonat durch Essigäther noch 0,2 g gewinnen, im Ganzen somit 3,55, statt der berechneten 4,15 g.

Der Körper zeigte nach einmaliger Kristallisation aus wenig Wasser den Schmelzp. 140°—141° unter Dunkelfärbung, nach Tröpfchenbildung von 139° an. Auch hier haftet stets ein Teil an der Wand des Schmelzröhrchens. Weitere Kristallisation bewirkt keine Änderung. Das Diamin ist schön purpurrot.

Mit Essigsäureanhydrid tritt Reaktion unter Selbsterwärmung ein, wobei das hellgelbe Diacetylderivat entsteht. Letzteres schmilzt noch nicht bei 270°. Bei höherer Temperatur schmilzt es unter Zersetzung, indem vorher ein Teil in schwach gelblichen Nadeln von gleichem Zersetzungspunkt (Platinspatel!) sublimiert. In den meisten Lösungsmitteln ist es unlöslich, aus Nitrobenzol jedoch kristallisierbar.

Das Diamin kuppelt im Kern mit allen möglichen Diazoverbindungen, ähnlich wie m-Phenylendiamin, jedoch schwieriger; so bleibt bei Gegenwart überschüssiger Säure die Farbstoffbildung aus.

Analyse des Nitrophenylendiamins:

0,1485 g Substanz ergaben 36,4 ccm N bei 24° und 754 mm.

	Berechnet für $C_6H_7O_2N_3$:	Gefunden:
N	27,4	27,26 %.

Analyse des Diacetylnitrophenylendiamins (die Substanz ist schwer verbrennlich):

0,1585 g Substanz ergaben 25,05 cm³ N bei 24¼° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N_3$:	Gefunden:
N	17,72	17,53 %.

3. Reduktion von Trinitrobenzol zu symmetrischem Nitrophenylendiamin.

Trinitrobenzol läßt sich auch direkt zum Diamin reduzieren, wenn man mit der berechneten Menge einer wie oben zusammengesetzten Schwefelammoniumlösung ca. 3 Stunden lang kocht.

4. Versuch, symm. Nitrophenylendiamin durch Nitrierung von m-Phenylendiamin zu gewinnen.

1,8 g m-Phenylendiamin wurden in 85 g konz. Schwefelsäure gelöst, hierzu 1,8 g KNO_3 in 20 g Schwefelsäure in einer Kältemischung gegeben. Es trat keine Reaktion ein, selbst bei + 21° wurde nur unverändertes Diamin zurückgewonnen. Bei Handwärme trat Reaktion ein, und es entstand ein dunkelbrauner Farbstoff (vermutlich Bismarckbraun).

Auch mit Äthylnitrat und Schwefelsäure konnte kein Nitrodiamin gewonnen werden.

Dieses verschiedene Verhalten des Phenylendiamins dem Anilin gegenüber steht im Einklang mit anderen, von mir beobachteten Tatsachen, worüber in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Über Abkömmlinge des p-Dichlor-, p-Dibrom- und v-m-Dibrom-Jodbenzols mit mehrwertigem Jod;

von

C. Willgerodt.

1. Im Verein mit dem Herrn Dr. Albert Landenberger habe ich die vom p-Dichlorjodbenzol sich ableitenden Verbindungen mit mehrwertigem Jod dargestellt.

I. Darstellung des p-Dichlorjodbenzols aus dem p-Dichlorbenzol.

Das Ausgangsmaterial für unsere Arbeit war das p-Dichlorbenzol, das unter Kühlung mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure nitriert wurde. Bei der Reduktion des Nitrodichlorbenzols wurden je 50 g desselben in heißem Alkohol gelöst und mit 175 g konz. Salzsäure versetzt. In dieses Gemisch wurden unter zeitweiliger Kühlung nach und nach 175 g krist. Zinnchlorür eingetragen; nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaktion beendet. Aus der entstehenden hellroten Lösung ist die Base mit Natronlauge freizumachen und alsdann mit Wasserdampf überzutreiben; sie bildet eine feste, rein weiße Masse; die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Da die Salze des p-Dichloranilins in Wasser schwer löslich sind, so wurden bei der Diazotierung je 30 g der Base unter Erwärmen in konz. Schwefelsäure gelöst, das schwefelsaure Salz durch Eingießen in kaltes Wasser in fein verteiltem Zustande in der Flüssigkeit suspendiert, und darauf unter Eiskühlung und beständigem Umrühren mit einer wäßrigen Lösung von 12,8 g Natriumnitrit versetzt. Die Überführung der Diazoverbindung in das Jod-p-dichlorbenzol geschah mit 31 g Jodkalium. Das dabei sich ausscheidende Jod wurde zum größten Teil mit verdünnter Natronlauge weggenommen und das hinterbleibende dunkle Öl mit Wasserdampf überdestilliert, wobei es mit hellroter Farbe überging.

Nach dem Auswaschen mit verdünnter Natronlauge wurde das organische Destillat mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers unter Zusatz von etwas festem Ätzkali fraktioniert. Bei einem Barometerstande von 742 mm ging die Hauptmasse des p-Dichlorjodbenzols bei 255°—256° als ein vollkommen farbloses Öl über, das aber schon im Kühler schwach gelb gefärbt wurde. Beim Kühlen mit Eis erstarrt es, wenn es mit einem Glasstabe gerieben wird, vollständig zu einer schwach gelblich gefärbten kristallinischen Masse. Löst man diese in Alkohol auf und läßt denselben in der Kälte verdunsten, so kristallisieren große, wasserhelle, rhombische Tafeln aus, die bei 21° schmelzen; am Licht färben sie sich gelblich. Um die Rektifikation des mit Wasserdampf überdestillierten Öles zu umgehen, kann man dasselbe durch Kälte zum Erstarren bringen und auf Ton abpressen. Man erhält so für die weitere Verarbeitung ein Material von genügender Reinheit. Die Ausbeute an reinem Dichlorjodbenzol, bezogen auf die Base, betrug im Durchschnitt 75 % der Theorie. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist dasselbe löslich.

	Berechnet für $C_6H_3Cl_2J$:	Gefunden:
Cl + J	72,53	72,39 %.

Schon im Jahre 1894 hatte Herschmann[1]) diese Verbindung über Dichlorphenylhydrazin nach einem von E. v. Meyer[2]) angegebenen Verfahren dargestellt. Herschmann gewann dabei ein Öl vom Siedepunkt 250°—251°, das beim Abkühlen nicht erstarrte, sondern nur sehr zäh wurde und eine kleine Menge von Kristallen abschied.

II. Darstellung des p-Dichlorjodosobenzols und seiner Salze.

1. p-Dichlorphenyljodidchlorid, $C_6H_3Cl_2.JCl_2$.

Löst man Dichlorjodbenzol in seinem 3—4fachen Volumen Eisessig auf und leitet unter Kühlung mit Wasser trocknes Chlorgas ein, so scheiden sich, sobald die Lösung mit Chlor fast gesättigt ist, hellgelbe, prismatische Kristalle von p-Dichlor-

[1]) Ber. 27, 768.
[2]) Dies. Journ. [2] 44, 115.

phenyljodidchlorid aus. Auf einem Tonteller getrocknet, erscheint es als gelbes Pulver, das, wenn es nicht eingeschlossen wird, an der Luft tagelang ohne bedeutendere Zersetzung aufbewahrt werden kann. Es löst sich sehr leicht in Chloroform und in Ligroin, so daß diese beiden Lösungsmittel bei der Darstellung des Jodidchlorids nicht in Frage kommen können. Aus Cloroform kristallisiert es beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen, aber schön ausgebildeten, tafelförmigen Kristallen. In Äther, Benzol und Eisessig ist das Jodidchlorid schwerer löslich als in den beiden zuerst genannten Solventien, dennoch ist in dem von der festen Ausscheidung abfiltrierten Eisessig immer noch ziemlich viel von demselben gelöst; es kann aus demselben nicht gewonnen werden, denn beim längeren Stehen des Filtrats tritt unter Ausscheidung eines gelben Öles Zersetzung des Jodidchlorides ein. Bei 108°—110° zersetzt es sich unter lebhaftem Aufsieden.

	Berechnet für $C_6H_3Cl_4J$:	Gefunden:
akt. Cl	20,64	20,58 %.

2. p-Dichlorjodosobenzol, $C_6H_3Cl_2.JO$.

Bei der Herstellung dieser Base wurde das Jodidchlorid in einer Reibschale mit wenig 10prozent. Natronlauge verrieben, bis es von der Flüssigkeit vollständig durchdrungen war; hierauf wurde das Gemisch in ein Becherglas gespült, mit überschüssiger Lauge versetzt und einige Stunden mit der Turbine gerührt. Nach längerem Stehen wurde der immer noch etwas plastische Rückstand abfiltriert, ausgewaschen und auf gebrannten Ton gestrichen. Nach dem vollständigen Trocknen, das eine längere Zeit dauert, ist der Körper fein zu pulvern und zur Entfernung des zurückgebildeten Jodids mehrmals mit Äther auszuziehen. Das reine p-Dichlorjodosobenzol stellt ein amorphes, schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, das den charakteristischen Jodosogeruch besitzt. In Wasser und Äther ist es fast unlöslich; in Alkohol löst es sich etwas. Beim Erhitzen desselben beginnt die Zersetzung gegen 100°; ein Schmelzen unter lebhaftem Aufsieden tritt erst bei 193° ein.

	Berechnet für $C_6H_3Cl_2JO$:	Gefunden:
O	5,53	5,38 %.

3. Essigsaures p-Dichlorjodosobenzol, $C_6H_3Cl_2.J(O_2C.CH_3)_2$.

Das p-Dichlorphenyljodacetat entsteht beim Auflösen der Jodosoverbindung in warmem Eisessig. Sobald das Lösungsmittel erkaltet und teilweis verdunstet, kristallisiert das Salz in weißen Nadeln oder Prismen aus. Es ist auch löslich in Benzol und Chloroform, schwieriger löst es sich in Alkohol und Äther. Sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 175°.

	Berechnet für $C_{10}H_9Cl_2JO_4$:	Gefunden:
akt. O	4,09	4,07 %.

4. Basisch schwefelsaures p-Dichlorjodosobenzol, $(C_6H_3Cl_2.J.OH)_2 : O_4S$.

Verreibt man Jodosodichlorbenzol mit verdünnter Schwefelsäure in einer Reibschale und läßt das Gemisch über Nacht stehen, so verschwindet die gelbe Farbe der Base, indem das weiße Sulfat entsteht, das, sobald es nach dem Trocknen mit Äther ausgezogen ist, ein amorphes bei 142° unter Zersetzung schmelzendes Pulver darstellt. Aus dem Filtrat des schwefelsauren Salzes schied sich nach mehrwöchentlichem Stehen eine geringe Menge eines derb kristallinischen Körpers ab, dessen Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 150° lag-

	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_4J_2O_6S$:	Gefunden:
akt. O	4,73	4,69 %
SO_3	11,84	12,05 „.

5. Basisch chromsaures p-Dichlorjodosobenzol, $(C_6H_3Cl_2.J.OH)_2 : O_4Cr$.

Wird Jodosodichlorbenzol in Eisessig gelöst und mit verdünnter Kaliumbichromatlösung und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, so fällt das basisch chromsaure Salz, das ganz analog wie die schwefelsaure Verbindung zusammengesetzt ist, aus. Getrocknet ist das Chromat ein orangefarbiges, amorphes Pulver, das bei 69°—70° verpufft, ohne vorher zu schmelzen. Beim Aufbewahren zersetzt es sich.

	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_4J_2O_6Cr$:	Gefunden:
Cr_2O_3	10,93	10,74 %.

6. Basisch salpetersaures p-Dichlorjodosobenzol, $C_6H_3Cl_2.J(OH)(NO_3)$,

wird in derselben Weise wie das Sulfat und zwar durch Verreiben des Jodosodichlorbenzols mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen ist auch in diesem Falle der Rückstand mit Äther zu extrahieren. Das gereinigte Nitrat stellt ein weißes Pulver dar, dessen Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 126°—128° liegt. Da sich dasselbe beim Aufbewahren zersetzt, so muß es sofort nach der Darstellung analysiert werden.

	Berechnet für $C_6H_4Cl_2JO_4N$:	Gefunden:
N	3,98	4,23 %
akt. O	4,54	4,36 „ .

III. p-Dichlorjodobenzol, $C_6H_3Cl_2.JO_2$.

Am schnellsten und reinsten wird diese Jodoverbindung erhalten, wenn Jodosodichlorbenzol mit Wasserdampf behandelt wird. Das sich zurückbildende Jodid geht dann mit den Wasserdämpfen über, während das entstehende, nicht flüchtige Jododichlorbenzol in dem heißen Wasser gelöst wird und sich beim Erkalten als flockiger Niederschlag abscheidet. Zur Darstellung größerer Mengen verreibe man das Jodidchlorid mit einer Natriumhypochloritlösung in einer Reibschale, spüle dasselbe mit einem großen Überschuß der Hypochloritlösung in ein Becherglas und rühre das Ganze unter wiederholtem Zusatz von einigen Tropfen Eisessig mit einer Turbine. Schon nach halbstündiger Arbeit wird das Jodidchlorid heller und flockig; nach eintägigem Rühren ist es in einen schneeweißen, dicken Brei verwandelt. Die Oxydation ist als beendet anzusehen, sobald am Boden des Gefäßes keine Teilchen des gelben, spezifisch schwereren Jodidchlorids mehr zu sehen sind. Das abfiltrierte, vollständig mit Wasser ausgewaschene, nach dem Trocknen mit Äther ausgezogene Jododichlorbenzol ist in Eisessig oder heißem Wasser zu lösen und umzukristallisieren; in beiden Fällen erhält man weiße, mikroskopisch kleine Nadeln, die sich bei 230° unter schwacher Verpuffung zersetzen.

	Berechnet für $C_6H_3Cl_2JO_2$:	Gefunden:
O	10,49	10,40 %.

IV. Jodiniumverbindungen.

A) Di-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. Di-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)_2 : J.OH$.

Zur Herstellung dieser Base wurden 5 g Jodoso- und 5,3 g Jododichlorbenzol mit einer 3 g Silbernitrat äquivalenten Menge Silberoxydes in einer Reibschale innig verrieben und in einem Becherglase mit Wasser gerührt. Von Viertelstunde zu Viertelstunde wurden die festen Massen abfiltriert und dann wiederum mit frischem Wasser in Arbeit genommen. Die vereinigten Filtrate reagierten neutral, weil sich das jodsaure Salz der Base gebildet hatte. Um die freie Base zu gewinnen, ist in die Lösung des Jodats eine konz. Lösung von Jodkalium einzutragen und das ausfallende Jodid mit feuchtem Silberoxyd umzusetzen. Man erhält auf diese Weise eine alkalisch reagierende Lösung der Base, die beim Verdunsten des Wassers Zersetzung erleidet. Die Ausbeute an Base war nicht befriedigend, so daß wir den Schluß ziehen müssen, daß bei wachsender Zahl der Halogenatome am Kern, die Bildung der Jodiniumbasen verringert wird.

2. Di-p-dichlorphenyljodiniumchlorid, $(C_6H_3Cl_2)_2 : J.Cl$.

Lösungen der freien Base oder des Jodats liefern mit konz. Lösungen von Chlorkalium oder Salzsäure weiße Niederschläge, die in reinem Wasser ziemlich, in salzsäure- oder chlorkaliumhaltigem Wasser dagegen schwer löslich sind. Aus Alkohol kristallisiert das Chlorid in kleinen Prismen, die bei 176° schmelzen.

	Berechnet für $C_{12}H_6Cl_4J$:	Gefunden:
Cl + J	67,0	66,91 %.

3. Di-p-dichlorphenyljodiniumbromid, $(C_6H_3Cl_2)_2 : J.Br$,

wird durch Zusatz von festem Bromkalium zur Lösung der Base erhalten; getrocknet, bildet die Fällung ein weißes, amorphes Pulver vom Schmelzp. 170°.

	Berechnet für $C_{12}H_6Cl_4BrJ$:	Gefunden:
Cl + Br + J	69,94	69,54 %.

4. Di-p-dichlorphenyljodiniumjodid, $(C_6H_3Cl_2):J.J$,

wird aus der Lösung der Base oder eines Salzes derselben mit Jodkalium ausgefällt. Der gelbe Niederschlag muß bei Lichtabschluß getrocknet werden. Der Schmelzpunkt des Jodides liegt bei 138°.

	Berechnet für $C_{12}H_6Cl_4J_2$:	Gefunden:
Cl + J	72,53	72,32 %.

5. Di-p-dichlorphenyljodiniumnitrat,
$(C_6H_3Cl_2)_2:J.O_3N$.

Wird die Lösung der Base mit konz. Salpetersäure angesäuert, so tritt zunächst eine Trübung auf; später aber bildet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Der Schmelzpunkt des Nitrats liegt bei 176°.

	Berechnet für $C_{12}H_6Cl_4JNO_3$:	Gefunden:
N	2,91	3,18 %.

6. Di-p-dichlorphenyljodiniumpyrochromat,
$[(C_6H_3Cl_2)_2:J.]_2:O_7Cr_2$,

fällt in Form eines orangeroten, amorphen Pulvers, sobald man eine konz. Kaliumbichromatlösung in die Lösung der Base eintröpfelt. Beim Erhitzen des trocknen Salzes färbt es sich zunächst schwarz und verpufft dann bei 148°—150° ohne zu schmelzen.

	Berechnet für $C_{24}H_{12}Cl_8J_2O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3	14,42	14,31 %.

7. Di-p-dichlorphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,
$[(C_6H_3Cl_2)_2:J.Cl]_2$, $PtCl_4$.

Versetzt man eine heiße, alkoholische Lösung des Chlorids mit einer wäßrigen Platinchloridlösung im Überschuß, so tritt Trübung ein; nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches scheidet sich dann aber ein fleischfarbiger, aus Nadeln bestehender Niederschlag ab, der nach dem Trocknen bei 240° unter Zersetzung schmilzt.

	Berechnet für $C_{24}H_{12}Cl_4J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	15,65	15,46 %.

B) Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)J.OH$.

Das jodsaure Salz dieser Base entsteht analog dem der vorhergehenden durch Behandlung äquimolekularer Mengen Jodosobenzol und Jododichlorbenzol mit feuchtem Silberoxyd. Eine wäßrige, alkalisch reagierende Lösung der Base erhält man, wenn man das Jodid mit feuchtem Silberoxyd verreibt. Beim Eindunsten ihrer Lösung zersetzt sie sich. — Die halogenwasserstoffsauren Salze und das Pyrochromat dieser Base wurden erhalten durch Versetzen der Lösung der Base mit konz. Salzsäure, sowie mit Lösungen von Bromkalium, Jodkalium und Kaliumbichromat.

2. Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumchlorid, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)J.Cl$,

fällt in Form eines dicken, weißen Niederschlages, der beim Umkristallisieren aus Methylalkohol prismenförmige, bei 214° schmelzende Kristalle bildet.

	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_3J$:	Gefunden:
Cl + J	60,57	60,27 %.

3. Phenyl-p-dichlorphenyljodinumbromid, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)J.Br$,

kristallisiert aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmelzpunkt 194°.

	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_2BrJ$:	Gefunden:
Cl + Br + J:	64,65	64,38 %.

4. Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumjodid, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)J.J$.

Umkristallisiert aus Alkohol, bildet das Salz weiße, prismatische, bei 132° schmelzende Kristalle.

	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_2J_2$:	Gefunden:
Cl + J	68,14	68,09 %.

5. Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumpyrochromat, $[(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)J]_2 : O_7Cr_2$,

fällt als orangegelber Niederschlag. Damit dieses Salz analysiert werden kann, muß es unter Lichtabschluß getrocknet werden; es explodiert bei 158°.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}Cl_4J_2O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3	16,59	16,56 %.

6. Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)J.Cl]_2$, $PtCl_4$.

Um das Platindoppelsalz darzustellen, wird das Chlorid in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Platinchloridlösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen kristallisieren dann gelbe, mikrokristallinische Nadeln aus, die einen Schmelz- und Zersetzungspunkt von 198° zeigen.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}Cl_{10}J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	17,60	17,48 %.

7. Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)JCl$, $HgCl_2$,

wird durch Mischen der alkoholischen Lösungen des Jodinium- und Quecksilberchlorids erhalten. Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich das Doppelsalz nach einiger Zeit in kleinen, farblosen, bei 157° schmelzenden Kristallen ab, die mit Äther ausgewaschen wurden.

	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_5JHg$:	Gefunden:
Hg	30,47	30,26 %.

C) p-Tolyl-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. p-Tolyl-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Cl_2)JOH$,

ist nur in wäßrig alkalisch reagierender Lösung bekannt. Zur Herstellung derselben wurden je 5 g Jododichlorbenzol, 3,8 g p-Jodosotoluol und die entsprechende Menge Silberoxyd mit Wasser behandelt, die erhaltene Lösung mit Jodkalium beschickt und das ausfallende Jodid mit Silberoxyd und Wasser umgesetzt.

Die Salze dieser Base werden in ganz analoger Weise wie die des Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyds gewonnen.

2. p-Tolyl-p-dichlorphenyljodiniumchlorid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Cl_2)J.Cl$,

kristallisiert aus Wasser, sowie aus Alkohol in weißen, bei 210° schmelzenden Nadeln.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}Cl_3J$:	Gefunden:
Cl + J	58,45	58,31 %.

3. p-Tolyl-p-dichlorphenyljodiniumbromid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Cl_2)J.Br$,

bildet bei der Darstellung einen weißen Niederschlag, der in heißem Wasser und Alkohol löslich ist. Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei 188°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}Cl_2BrJ$:	Gefunden:
Cl + Br + J	62,61	62,33 %.

4. p-Tolyl-p-dichlorphenyljodiniumjodid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Cl_2)J.J$,

ist gelb; sein Schmelzpunkt liegt bei 128°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}Cl_2J_2$:	Gefunden:
Cl + J	66,19	65,86 %.

5. p-Tolyl-p-dichlorphenyljodiniumpyrochromat, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Cl_2)J.]_2 : O_7Cr_2$,

stellt ein orangegelbes, amorphes Pulver dar, das bei 165° unter Schwarzwerden verpufft.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}Cl_4J_2O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3	16,10	15,91 %.

6. p-Tolyl-p-dichlorphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Cl_2)J.Cl]_2$, $PtCl_4$.

Vereinigt man die alkoholischen Lösungen des Jodinium- und Platinchlorids, so scheidet sich das Platindoppelsalz nach mehrstündigem Stehen in ziegelroten, prismenförmigen Kristallen ab, die bei 183° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}Cl_{10}J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	17,17	17,01 %.

D) Monojod-di-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. Monojod-di-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.OH$.

Nach der Methode von V. Meyer[1]) und Hartmann stellten wir die wäßrige Lösung der Base in der Weise dar, daß wir zunächst das sehr fein gepulverte Jodosodichlorbenzol unter guter Eiskühlung und beständigem Umrühren sehr langsam in konz. Schwefelsäure eintrugen, und die schließlich dunkelbraun erscheinende Lösung nach und nach durch Zusatz kleiner Eisstückchen auf das drei- bis vierfache Volum verdünnten, wobei sich nur eine geringe Menge eines hellbraunen Niederschlags bildete. Hierauf versetzten wir das von demselben erhaltene Filtrat mit Jodkalium, wodurch das Jodid mit etwas Jod ausgefällt wurde. Letzteres wird mit schwefliger Säure entfernt und das ausgewaschene Jodid mit Silberoxyd und Wasser umgesetzt. Die so erhaltene Lösung der Base reagiert alkalisch und ist fast geruchlos. Zur Darstellung der Salze versetzt man die Basenlösung mit konz. Lösungen von Salzsäure, Bromkalium, Jodkalium und Kaliumbichromat.

2. Monojod-di-p-dichlorphenyljodiniumchlorid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl$,

fällt bei der Darstellung weiß und amorph aus; es löst sich in Wasser und Alkohol; beim Erwärmen sintert es schon bei 125° zusammen, schmilzt aber erst bei 156°.

	Berechnet für $C_{12}H_5Cl_5J_2$:	Gefunden:
Cl + J	74,33	74,03 %.

3. Monojod-di-p-dichlorphenyljodiniumbromid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Br$,

ist ebenfalls weiß, sintert bei 125° zusammen und schmilzt bei 148°.

	Berechnet für $C_{12}H_5Cl_4J_2$:	Gefunden:
Cl + Br + J	76,16	75,65 %.

[1]) Ber. 27, 431.

4. Monojod-di-p-dichlorphenyljodiniumjodid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.J$,

ist gelb, schwer löslich in Wasser, leichter dagegen in Alkohol. Bei 110° sintert es zusammen und schmilzt bei 124°—125°.

	Berechnet für $C_{12}H_5Cl_4J_3$:	Gefunden:
Cl + J	77,83	77,54 %.

5. Monojod-di-p-dichlorphenyljodiniumpyrochromat, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.]_2 : O_7Cr_2$,

fällt in Form eines ziegelroten, amorphen Niederschlags; es ist zersetzlich und läßt sich nicht längere Zeit aufbewahren. Schon bei 100° fängt es an zusammenzusintern und zersetzt sich dann bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

	Berechnet für $C_{24}H_{10}Cl_8J_4O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3	11,64	11,50 %.

6. Monojod-di-p-dichlorphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl]_2$, $PtCl_4$.

Zum Zweck der Darstellung dieses Doppelsalzes wird das Chlorid unter Erwärmen in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Platinchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich dann hellbraune, prismenförmige Kristalle ab, die bei 198° schmelzen.

	Berechnet für $C_{24}H_{10}Cl_{14}J_4Pt$:	Gefunden:
Pt	13,02	12,94 %.

E) Salze des Dichloräthyl-p-dichlorphenyljodinium-hydroxyds, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)J.OH$.

1. Dichloräthyl-p-dichlorphenyljodiniumchlorid, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl$.

Dieses Salz wurde nach Willgerodts[1]) Methode durch Einwirkung von Dichlorphenyljodidchlorid auf frisch hergestelltes Acetylensilber-Silberchlorid gewonnen. Reibt man die obigen Agentien mit Wasser zusammen, so macht sich schon nach kurzer Zeit der unangenehme Geruch der entstehenden Verbindung bemerkbar, aber erst nach mehr-

[1]) Ber. 28, 2110.

stündigem Rühren des Reaktionsgemisches mit der Turbine ist der Umsetzungsprozeß so weit fortgeschritten, daß die feste Masse abfiltriert werden kann. Aus dem Filtrat kann das feste Salz auf zweierlei Weise erhalten werden: 1. Man dunstet die Lösung im Vakuum ein und erhält alsdann das Chlorid in wasserhellen, prismenförmigen Kristallen; 2. man versetzt das Filtrat mit konz. Salzsäure, wodurch das Salz als weißer, mikrokristallinischer Niederschlag ausfällt. In Wasser und Alkohol ist es löslich, sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 178°.

	Berechnet für $C_8H_8Cl_3J$:	Gefunden:
Cl + J	74,91	74,75 %.

Die Ausbeute in bezug auf das salzsaure Salz war unbefriedigend.

2. Dichloräthyl-p-dichlorphenyljodiniumbromid, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Br.$

Das weiße Bromid entsteht aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Bromkalium. Sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 163°.

	Berechnet für $C_8H_8Cl_4BrJ$:	Gefunden:
Cl + Br + J	77,38	77,54 %.

3. Dichloräthyl-p-dichlorphenyljodiniumjodid, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)J.J.$

Versetzt man eine konz. Lösung des Chlorids mit einer konz. Jodkaliumlösung, so fällt das gelbe Jodid aus, das selbst im trocknen Zustande ziemlich zersetzlich ist. Bei 104° schmilzt es unter fast explosionsartiger Zersetzung.

	Berechnet für $C_8H_8Cl_4J_2$:	Gefunden:
Cl + J	79,52	79,19 %.

4. Dichloräthyl-p-dichlorphenyljodiniumpyrochromat, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)J.]_2 : O_7Cr_2$,

wird durch Umsetzung des Chlorids mit Kaliumbichromat erhalten. Bei mehrstündigem Stehen der vereinigten Salzlösungen scheidet sich das Pyrochromat in kleinen, roten Nadeln ab, die bei 90°—92° verpuffen.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}Cl_8J_2O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3	15,86	15,68 %.

5. Dichloräthyl-p-dichlorphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl]_2$, $PtCl_4$.

Gießt man Platinchloridlösung in die Lösung des Chlorids, so entsteht nur eine Trübung; nach einiger Zeit kristallisiert dann aber das Doppelsalz in Form gelbbrauner Nädelchen aus, die bei 147° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}Cl_{14}J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	16,96	16,82 %.

2. Im Verein mit dem Herrn Dr. Reinhold Theile habe ich das p-Dibromjodbenzol auf Verbindungen mit mehrwertigem Jod bearbeitet.

I. Darstellung des p-Dibromjodbenzols aus dem p-Dibrombenzol.

Nitriert man das p-Dibrombenzol unter fortwährender Kühlung mit der dreifachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure, so erhält man das feste, gelbe p-Dibromnitrobenzol in quantitativer Ausbeute. Dasselbe wurde in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und die durch Alkali frei gemachte Base mit Wasserdämpfen überdestilliert.

Zur Überführung des erhaltenen p-Dibromanilins in p-Dibromjodbenzol wurden 30 g der Base mit 30 g konz. Salzsäure in einem Mörser verrieben, das Gemenge mit weiteren 30 g konz. Salzsäure und 400 ccm Wasser in einen Stutzen gebracht und unter Eiszusatz so lange mit der Turbine gerührt, bis die Temperatur auf 0° gefallen war. Hierauf wurde diazotiert mit 8,2 g Natriumnitrit, indem die wäßrige Lösung desselben langsam zum salzsauren Salz, das sehr schwer in Lösung geht, hinzugetröpfelt und dann noch etwa eine Stunde lang mit der Turbine gerührt wurde. Nach dieser Zeit war noch ein Rückstand von ca. 3 g vorhanden, der abfiltriert wurde.

Die Jodierung wurde ausgeführt, indem zum Filtrat 20 g Jodkalium, gelöst in 100 ccm Wasser, hinzugefügt wurden. Nach zweistündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch auf 70° erwärmt, bis der Stickstoff entwichen war. Das p-Dibromjodbenzol schied sich allmählich als schweres, dunkles Öl ab.

Um das in demselben aufgelöste Jod zu entfernen, wurde es mit Lauge geschüttelt und darauf mit Wasserdampf überdestilliert. Das übergehende, blaßgelb bis rötlich gefärbte Öl erstarrt in der gekühlten Vorlage.

Das p-Dibromjodbenzol löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroïn und Eisessig beim Erwärmen auf und kristallisiert beim Erkalten des letzteren in farblosen Nadeln, die sich zu Drusen vereinigen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 38°. Die Ausbeute betrug gegen 60 % der berechneten Menge.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2J$:	Gefunden:
Br + J	79,28	79,18 %.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Istrati und Edeleanu[1]) früher schon das p-Dibromjodbenzol in der Weise dargestellt haben, daß sie 500 g 1,4-Dibrombenzol mit 1 kg Jod und 500 ccm Vitriolöl 22 Stunden lang auf 220° erhitzten, dann 500 g Jod und 250 ccm Schwefelsäure hinzugaben und noch 3 Stunden lang erhitzten. Die von diesen Autoren erhaltene Jodverbindung war eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter dem Druck von 25 mm bei 180° lag.

II. p-Dibromjodosobenzol und seine Salze.

1. p-Dibromphenyljodidchlorid, $C_6H_3Br_2.JCl_2$.

Wenn man p-Dibromjodbenzol unter Erwärmen in ungefähr der fünffachen Menge Eisessig auflöst und in die Lösung so lange trocknes Chlorgas einleitet, bis sie abgekühlt ist, so scheiden sich hellgelbe Jodidchloridkristalle ab, die auf einem Saugfilter abfiltriert, mit Ligroin ausgewaschen und auf gebranntem Ton getrocknet wurden. Chloroform und Ligroin konnten als Lösungsmittel der Jodverbindung nicht verwendet werden, weil sich aus denselben nur geringe Mengen des Jodidchlorids ausscheiden. Durch Eindunsten der Lösungen kann das Jodidchlorid nicht erhalten werden. Aus allen Lösungen ohne Unterschied scheidet sich beim vollständigen Verdunsten der Lösungsmittel das reine p-Dibromjodbenzol ab, indem vom Jodidchlorid das Chlor abgespalten wird. Das p-Dibromjodidchlorid läßt sich nur einige Tage aufbewahren. Beim Er-

[1]) Bull. soc. chim. 1, 205.

wärmen zerfällt es bei 100°; bei 106° ist es vollständig geschmolzen.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2Cl_2J$:	Gefunden:
Cl	16,40	16,50 %.

2. p-Dibromjodosobenzol, $C_6H_3Br_2.JO$.

Die besten Ausbeuten an p-Dibromjodosobenzol erhält man, wenn man das vollständig trockne Jodidchlorid mit einer 5—6prozent. Natronlauge in der Weise bearbeitet, daß man es mit derselben zuerst verreibt und dann mit einer Turbine 3 Stunden lang umrührt. Dabei geht die gelbe Farbe des Jodidchlorids in eine weiße bis schwach gelbliche über. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf einem Tonteller wird die Jodosoverbindung rein erhalten, sobald man sie vollständig mit Äther auszieht; sie schmilzt bei 108° unter Zersetzung.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2JO$:	Gefunden:
O	4,23	3,94 %.

3. p-Dibromphenyljodacetat, $C_6H_3Br_2.J(O_2C.CH_3)_2$.

Um dieses Salz zu erhalten, löse man eine größere Menge des reinen p-Dibromjodosobenzols in wenig Eisessig in der Kälte auf. Nach ungefähr 5 Tagen scheiden sich aus der Lösung silberglänzende, helle Kristallblättchen ab. Der Schmelzpunkt dieses Acetats liegt bei 168°.

	Berechnet für $C_{10}H_9Br_2JO_4$:	Gefunden:
akt. O	3,33	3,25 %.

4. Basisch salpetersaures p-Dibromjodosobenzol, $C_6H_3Br_2.J(OH)(O_3N)$,

entsteht, wenn man die Jodosoverbindung mit verdünnter Salpetersäure anreibt und mit einem Überschuß der Säure stehen läßt. Nach der Entfernung der Salpetersäure ist das Salz auf Ton zu trocknen und mit Äther auszuschütteln. Es bildet ein weißes Pulver, das sich bei 120° explosionsartig zersetzt.

	Berechnet für $C_6H_4Br_2JNO_4$:	Gefunden:
N	3,17	3,19 %
akt. O	3,63	3,91 „.

5. Basisch schwefelsaures p-Dibromjodosobenzol, $[C_6H_3Br_2.J(OH)]_2 : O_4S$.

Auch dieses basische Salz wurde in der Weise dargestellt, daß das Dibromjodosobenzol in einer Reibschale mit verdünnter

Schwefelsäure zu einer breiigen Masse angerieben und mit einem Überschuß derselben übergossen wurde. Wird das Reaktionsgemisch ab und zu wiederum verrieben, so kann nach 2 Tagen die überschüssige Säure abfiltriert werden. Das rückständige Salz ist mit wenig Wasser zu waschen und auf einem Tonteller zu trocknen. Es ist ein weißes, bei 122° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. Um die Schwefelsäure in dem Salz zu bestimmen, muß dasselbe längere Zeit mit konz. Salzsäure gekocht werden. Nach dem Verdünnen der Lösung wurde die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

	Berechnet für $C_{12}H_8Br_4J_2O_6S$:	Gefunden:
akt. O	3,75	3,88 %
S	3,74	3,77 „.

6. Basisch chromsaures p-Dibromjodosobenzol, $[C_6H_3Br_2.J(OH)]_2:O_4Cr$.

Wird die Jodosoverbindung in Eisessig gelöst und die Lösung mit Kaliumbichromatlösung versetzt, so fällt das Chromat in Form eines gelben Niederschlags; dasselbe ist äußerst leicht zersetzlich; bei 43° schmilzt es ruhig, aber unter Zersetzung.

	Berechnet für $C_{12}H_8Br_4J_2O_6Cr$:	Gefunden:
Cr	5,95	6,07 %.

III. p-Dibromjodobenzol, $C_6H_3Br_2.JO_2$.

Das p-Dibromjodobenzol wurde in dreifacher Weise hergestellt: 1. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf die Jodosoverbindung; hierbei wird es sehr rein in weißen Flocken gewonnen. Die Ausbeute ist aber sehr gering, weil der größte Teil des Jodosokörpers in das Jodid übergeht, das mit Wasserdämpfen verflüchtigt wird. 2. Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Calcium auf das p-Dibromphenyljodidchlorid. Das auf diesem Wege erzielte Jodoprodukt stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, das durch Dibromjodbenzol und Kalk verunreinigt ist. 3. Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium auf das Dibromphenyljodidchlorid. Die hierbei erzielte Ausbeute an Dibromjodobenzol ist quantitativ. Auch in diesem Falle wird ein weißes, amorphes Pulver erhalten, das aber bedeutend reiner ist als das nach (2) dargestellte.

Das p-Dibromjodobenzol ist schwer in heißem Wasser, leichter dagegen in kochendem Eisessig löslich. Sein Explosionspunkt liegt bei 218°.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2JO_2$:	Gefunden:
O	8,12	8,31 %.

IV. Jodiniumverbindungen.

A) Di-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. Di-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_3Br_2)_2J.OH$,

ist nur in alkalisch reagierender, wäßriger Lösung bekannt, die bei Bearbeitung von p-Di-bromjodoso-, p-Dibromjodobenzol, frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser erhalten wird. Die Einwirkung der Agentien auf einander muß bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden; beim Erwärmen tritt Zersetzung der Jodosoverbindung ein.

2. Di-p-dibromphenyljodiniumchlorid, $(C_6H_3Br_2)_2J.Cl$,

fällt als weißes Pulver aus, wenn zur Lösung der Base konz. Salzsäure gesetzt wird. In viel heißem Wasser sowie in Alkohol ist es löslich. Sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 185°.

	Berechnet für $C_{12}H_6Br_4JCl$:	Gefunden:
Cl + Br + J	76,28	76,11 %.

3. Di-p-dibromphenyljodiniumbromid, $(C_6H_3Br_2)_2J.Br$,

wird aus der Lösung der Base mit festem Bromkalium dargestellt. Der erhaltene weiße Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein weißes, amorphes, bei 161° schmelzendes Pulver.

	Berechnet für $C_{12}H_6Br_5J$:	Gefunden:
Br + J	77,84	77,66 %.

4. Di-p-dibromphenyljodiniumjodid, $(C_6H_3Br_2)_2J.J$,

wird mit Hilfe von festem Jodkalium gewonnen; es bildet ein gelbes, amorphes, bei 101°—102° sich zersetzendes Pulver.

	Berechnet für $C_{12}H_6Br_4J_2$:	Gefunden:
Br + J	79,28	79,21 %.

5. Di-p-dibromphenyljodiniumpyrochromat,
$[(C_6H_3Br_2)_2J]_2:O_7Cr_2$.

Der durch Zusatz von Kaliumbichromatlösung zur Lösung der Base erhaltene gelbe Niederschlag ist nach dem Trocknen ein gelbes, amorphes, sich bei 104°—106° zersetzendes Pulver.

	Berechnet für $C_{24}H_{12}Br_8J_2O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr	7,37	7,36 %.

6. Di-p-dibromphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,
$[(C_6H_3Br_2)_2J.Cl]_2,PtCl_4$,

fällt beim Vereinigen der alkoholischen Lösungen von Jodiniumchlorid und Platinchlorid als hellorangefarbenes Pulver aus, das in Alkohol schwer löslich ist; es schmilzt unter Zersetzung bei 254°.

	Ber. für $[(C_6H_3Br_2)J.Cl]_2, PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	12,17	12,27 %.

B) Phenyl-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. Phenyl-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd,
$(C_6H_5)(C_6H_3Br_2)J.OH$.

Diese Base ist nur in wäßriger, alkalisch reagierender Lösung bekannt; sie wird auf dem gewöhnlichen Wege durch Verreiben von Jodobenzol, p-Dibromjodosobenzol, Silberoxyd und Wasser dargestellt. Mit Ausnahme des Platindoppelsalzes wurden alle unten folgenden Salze aus der Lösung der Base, wie unter A beschrieben ist, dargestellt.

2. Phenyl-p-dibromphenyljodiniumchlorid,
$(C_6H_5)(C_6H_3Br_2)J.Cl$,

wird als weißer, amorpher Niederschlag erhalten; es ist in heißem Wasser und Alkohol löslich, schrumpft bei 150° zusammen und zersetzt sich bei 165°.

	Berechnet für $C_{12}H_8ClBr_2J$:	Gefunden:
Cl + Br + J	67,96	67,57 %.

3. Phenyl-p-dibromphenyljodiniumbromid,
$(C_6H_5)(C_6H_3Br_2)J.Br$,

ist ein weißes, amorphes, leicht in Alkohol, schwer in Wasser lösliches, bei 177° schmelzendes Pulver.

	Berechnet für $C_{12}H_8Br_2J$:	Gefunden:
Br + J	70,71	70,40 %.

4. Phenyl-p-dibromphenyljodiniumjodid,
$(C_6H_5)(C_6H_3Br_2)J.J$,

fällt als hellgelber, amorpher Niederschlag aus, der sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich ist; es schmilzt unter Zersetzung bei 142°.

	Berechnet für $C_{12}H_8Br_2J_2$:	Gefunden:
Br + J	73,14	73,04 %.

5. Phenyl-p-dibromphenyljodiniumpyrochromat,
$[(C_6H_5)(C_6H_3Br_2)J]_2 : O_7Cr_2$,

bildet bei der Darstellung einen orangefarbigen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Bei 141° zersetzt es sich unter Explosion.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}Br_4J_2O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr	9,51	9,38 %.

6. Phenyl-p-dibromphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid $[(C_6H_5)(C_6H_3Br_2)J.Cl]_2, PtCl_4$,

das beim Vereinigen wäßriger Jodiniumchlorid- und Platinchloridlösungen als hellorangefarbiger Niederschlag erhalten wird, ist in heißem Alkohol löslich; sein Zersetzungspunkt liegt bei 186°—187°.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}Cl_2Br_4J_2Pt$:	Gefunden:
Cr	15,17	15,16 %.

C) p-Tolyl-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. p-Tolyl-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd,
$(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Br_2)JOH$,

wird wie die Basen unter A und B mit Hilfe von p-Jodotoluol dargestellt; seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Die von dieser Base sich ableitenden Salze werden auf dem gewöhnlichen Wege gewonnen.

2. p-Tolyl-p-dibromphenyljodiniumchlorid,
$(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Br_2)J.Cl$,

ist eine weiße, in heißem Wasser sich lösende, bei 195° schmelzende Verbindung.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}ClBr_2J$:	Gefunden:
Cl + Br + J	66,02	66,23 %.

3. p-Tolyl-p-dibromphenyljodiniumbromid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Br_2)J.Br$,

stellt ein weißes, amorphes, in Wasser schwer lösliches, bei 171° schmelzendes Pulver dar.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}Br_3J$:	Gefunden:
Br + J	68,85	68,70 %.

4. p-Tolyl-p-dibromphenyljodiniumjodid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4Br_2)J.J$,

ist gelb, amorph, pulverförmig und schwer löslich in Wasser; sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 131°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}Br_2J_2$:	Gefunden:
Br + J	71,38	71,43 %.

5. p-Tolyl-p-dibromphenyljodiniumpyrochromat, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Br_2)J.]_2:O_7Cr_2$.

Das orangegelbe Pyrochromat ist in Wasser leichter löslich als die andern Salze der zugrunde liegenden Base; es schmilzt unter Explosion bei 148°. Beim Erhitzen auf einem Platinblech explodiert es unter Entwicklung von Joddämpfen und Hinterlassung von grünem Chromoxyd.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}Br_4J_2O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr	9,26	9,03 %.

6. p-Dibromphenyl-p-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Br_2)J.Cl]_2, PtCl_4$,

ist orangegelb, löst sich in heißem Wasser und Alkohol; sein Schmelzpunkt liegt bei 191°.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}Cl_6Br_4J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	14,84	15,00 %.

7. p-Tolyl-p-dibromphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_3Br_2)J.Cl, HgCl_2$,

stellt ein weißes, in Wasser lösliches Pulver dar, das bei 123° schmilzt. Es scheidet sich in weißen Flocken aus, wenn man das salzsaure Salz der Base in heißem Wasser löst und darauf mit Quecksilberchloridlösung versetzt.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}Cl_2Br_2JHg$:	Gefunden:
Hg	26,33	26,79 %.

D) Salze des p-Dibromphenyl-dichloräthyljodiniumhydroxyds.

1. p-Dibromphenyl-dichloräthyljodiniumchlorid, $(C_6H_3Br_2)(C_2H_3Cl_2)J.Cl$,

ist das Ausgangsmaterial aller hierher gehörigen Salze. Wir erhielten eine Lösung desselben, indem wir 10 g p-Dibromphenyljodidchlorid mit 10 g feuchtem Acetylensilber-Silberchlorid und Wasser eine Stunde lang mit einer Turbine rührten. Das trockne Salz haben wir nicht dargestellt.

2. p-Dibromphenyl-dichloräthyljodiniumbromid, $(C_6H_3Br_2)(C_2H_3Cl_2)J.Br$,

fällt als weißes, amorphes Pulver aus, wenn eine Lösung des Chlorids mit festem Bromkalium versetzt wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 148°.

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2Br_3J$:	Gefunden:
Cl + Br + J	81,11	80,97 %.

3. p-Dibromphenyl-dichloräthyljodiniumjodid, $(C_6H_3Br_2)(C_2H_3Cl_2)J.J$.

Der gelbe Niederschlag, der entsteht, wenn man Jodkaliumlösung zu der Lösung des Chlorids hinzufügt, muß, da derselbe sehr zersetzlich ist, schnell abfiltriert und getrocknet werden. Geschieht dies nicht, so nimmt die Verbindung binnen kurzer Zeit eine gelbbraune bis dunkle Farbe an. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt des Jodids liegt bei 89°.

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2Br_2J_2$:	Gefunden:
Cl + Br + J	82,62	82,35 %.

4. p-Dibromphenyl-dichloräthyljodiniumpyrochromat, $[(C_6H_3Br_2)(C_2H_3Cl_2)J.]_2 : O_7Cr_2$,

wird aus dem Chlorid mit Kaliumbichromatlösung dargestellt. Es ist ein rotgelbes, amorphes Pulver, das man nur kurze Zeit zu erhalten vermag; sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 86°.

	Ber. für $C_{16}H_{12}Cl_4Br_4J_2O_7Cr_2$:	Gefunden:
Cr	9,16	8,92 %.

5. p-Dibromphenyl-dichloräthyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_3Br_2)(C_2H_3Cl_2)J.Cl]_2, PtCl_4$.

Tröpfelt man eine alkoholische Platinchloridlösung in die wäßrige Lösung des Chlorids, so fällt ein orangefarbiger Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 148° unter Zersetzung schmilzt.

	Ber. für $C_{16}H_{12}Cl_{10}Br_4J_2Pt$:	Gefunden:
Pt	14,68	14,56 %.

3. Im Verein mit dem Herrn Dr. Paul Frischmuth habe ich versucht, das v-m-Dibromjodbenzol in Verbindungen mit mehrwertigem Jod überzuführen.

I. Darstellung des v-m-Dibromjodbenzols, $C_6H_3\overset{(1)}{J}\overset{(2,6)}{Br_2}$.

Als Ausgangsmaterial für diese bis jetzt noch unbekannte Verbindung wählten wir die Sulfanilsäure, die zunächst durch Einwirkung von Brom in der Weise in die Dibromsulfanilsäure der Formel

$$C_6H_2(\overset{(1)}{N}H_2)\overset{(2,6)}{Br_2}(\overset{(4)}{SO_3}H)$$

übergeführt wurde, daß je 17,3 g der feingepulverten Sulfanilsäure in 500 g Wasser suspendiert und durch Eintröpfeln unter fortwährendem, kräftigem Umschütteln nach und nach mit 10 ccm Brom versetzt wurden. Von den geringen Mengen des sich ausscheidenden Tribromanilins wird abfiltriert und das wasserhelle Filtrat eingedampft. Der hinterbleibende Rückstand besteht aus m-Dibromanilsäure der obigen Formel, die sich aus der wäßrigen Lösung auch durch Aussalzen mit Kochsalz gewinnen läßt.

Zur Abspaltung der Sulfogruppe wurde die m-Dibromsulfanilsäure mit einer bei 160° siedenden, verdünnten Schwefelsäure, die aus 90 Teilen konz. Schwefelsäure und 26 Teilen Wasser darzustellen ist, gekocht und eine Stunde lang mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das schwach basische v-m-Dibromanilin in weißen Flocken abschied. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol kristallisiert es in weißen, bei 81° schmelzenden Nadeln. — Um das v-m-Dibromanilin in das v-m-Dibrombenzol überzuführen, ist ersteres durch Erwärmen in der zehnfachen Menge 10prozent. Salzsäure

zu lösen und nach dem Abkühlen unter beständigem Umrühren mit der berechneten Menge Natriumnitrit zu diazotieren. Versetzt man schließlich die Lösung des Diazoniumsalzes mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodkalium, so fällt die Jodverbindung als braunes Pulver aus, das durch Schütteln mit Ätzkali vom Jod zu befreien, mit Wasserdampf überzudestillieren und aus Alkohol umzukristallisieren ist. Das reine v-m-Dibromjodbenzol stellt schöne, farblose, hexagonale, bei 99° schmelzende Säulen dar, die sich leicht in Äther, Chloroform und Aceton, schwerer dagegen in Alkohol lösen.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2J$:	Gefunden:
Br + J	79,28	79,30 %.

II. v-m-Dibromjodosobenzol und einige Salze desselben.

1. v-m-Dibromphenyljodidchlorid, $C_6H_3Br_2.JCl_2$.

Leitet man in eine fast gesättigte Lösung von v-m-Dibromjodbenzol in Chloroform unter guter Kühlung getrocknetes Chlorgas ein, so fällt schon nach kurzer Zeit das Jodidchlorid in Form kleiner, gelber Nädelchen aus. Dasselbe ist leicht in Chloroform, schwer in Eisessig löslich. Bei 91° schmilzt es unter Aufschäumen.

	Berechnet für $C_6H_3Cl_4Br_2J$:	Gefunden:
Cl	16,39	16,25 %.

2. v-m-Dibromjodosobenzol, $C_6H_3Br_2.JO$.

Um gute Ausbeuten an Bibromjodosobenzol zu erhalten, ist das Jodidchlorid mit der zehnfachen Menge 10prozent. Natronlauge zu verreiben und 3 Stunden lang mit der Turbine zu rühren. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und mehrmaligem Ausziehen mit Äther stellt das v-m-Dibromjodosobenzol ein amorphes, braungelbes, bei 95° unter Verpuffung schmelzendes Pulver dar, das beim Aufbewahren seinen Sauerstoff abgibt und somit nicht in die Jodoverbindung, sondern nur in das v-m-Dibromjodbenzol übergeht.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2JO$:	Gefunden:
O	4,23	4,18 %.

3. v-m-Dibromphenyljodacetat, $C_6H_3Br_2.J(O_2C.CH_3)_2$.

Wird reines v-m-Dibromjodosobenzol, ohne zu erwärmen, in möglichst wenig Eisessig aufgelöst, so scheiden sich nach einigen Tagen aus dem Filtrat kleine, weiße Kristalle des Acetates aus, die sich durch Auswaschen mit Äther von den Mutterlaugen befreien lassen; sein Schmelzpunkt liegt bei 170°.

	Berechnet für $C_{10}H_8Br_2JO_4$:	Gefunden:
akt. O	3,33	3,32 %.

4. Basisch salpetersaures v-m-Dibromjodosobenzol, $C_6H_3Br_2.J(OH)(O_3N)$.

Das basische Jodosonitrat wird durch Verreiben der Base mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. Die gelbbraune Farbe des Dibromjodosobenzols geht dabei in eine gelbe über. Das mit Äther gereinigte Salz ist ein gelbes, kristallinisches Pulver, das bei 114° schwach verpufft.

	Berechnet für $C_6H_4Br_2JO_4N$:	Gefunden:
akt. O	3,63	3,83 %
N	3,17	2,95 „.

5. Basisch jodsaures v-m-Dibromjodosobenzol, $C_6H_3Br_2.J(OH)(O_3J)$,

wird wie das Nitrat durch Verreiben der reinen Base mit einer verdünnten Jodsäurelösung erhalten. Nach dem Auswaschen der getrockneten Verbindung mit Äther bildet sie ein weißes Pulver; dasselbe bräunt sich bereits bei 160°, schmilzt aber erst unter Zersetzung bei 240°.

	Berechnet für $C_6H_4Br_2J_2O_4$:	Gefunden:
akt. O	11,55	11,40 %.

6. Basisch schwefelsaures v-m-Dibromjodosobenzol, $(C_6H_3Br_2.J.OH)_2 : O_4S$.

Verreibt man v-m-Dibromjodosobenzol mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in kurzer Zeit in das basisch schwefelsaure Salz über, das gut mit Wasser auszuwaschen und nach dem Trocknen mit Äther auszuziehen ist. Das so erhaltene weiße, amorphe Pulver explodiert zwischen 150° bis 165°.

	Berechnet für $C_{12}H_8Br_4J_2O_6S$:	Gefunden:
akt. O	3,75	3,46 %
S	3,74	3,97 „.

7. Basisch chromsaures v-m-Dibromjodosobenzol, $(C_6H_3Br_2.J.OH)_2:O_4Cr$.

Um diese Verbindung zu gewinnen, löse man die Base in Eisessig und füge zu der konz. Lösung eine Lösung von Kaliumbichromat. Das Salz scheidet sich nach kurzer Zeit in kleinen, braungelben Kristallen ab, die sehr wenig beständig sind. Es zerfällt schon bei 70°.

III. Versuche zur Darstellung des v-m-Dibromjodobenzols und von v-mDibromphenyljodiniumverbindungen.

Das v-m-Dibromjodobenzol konnte weder nach den Methoden von Willgerodt noch nach der Methode von Bamberger und Hill durch direkte Oxydation des Dibromjodbenzols mit dem Caroschen Reagens dargestellt werden. Wird die Jodosoverbindung für sich mehrere Stunden lang auf 50°—60° erwärmt oder mit Wasserdämpfen erhitzt, so bildet sich das v-m-Dibromjodbenzol zurück. Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf das Jodidchlorid entsteht nicht, wie das sonst der Fall ist, v-m-Dibromjodobenzol, sondern der Jodosokörper, der stark mit Dibromjodbenzol verunreinigt ist. — Auch Jodiniumverbindungen lassen sich weder nach der Methode von V. Meyer-Hartmann noch nach Willgerodts Methode erhalten. Wird v-m-Dibromjodosobenzol mit Jodobenzol oder Jodotoluol, feuchtem Silberoxyd und Wasser bearbeitet, so erhält man in allen Fällen neutral reagierende Filtrate, die weder mit Jodkalium noch mit Platinchlorid Niederschläge geben, ein Beweis dafür, daß keine Jodiniumverbindungen entstanden waren. Ebenso wurden auch negative Resultate erhalten bei der Einwirkung von v-m-Dibromphenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl. Es ist somit nicht daran zu zweifeln, daß die beiden zum Jodatom stehenden Bromatome der Reaktionsfähigkeit des Jodes eine Grenze setzen. Der Grund hierfür dürfte die Art und die Lagerung der Substituenten sein. Daß in dem vorliegenden Falle die eigenartige

vizinale Stellung der Halogenatome das die Reaktion verhindernde Moment ist, geht daraus hervor, daß es Willgerodt und Theile gelungen ist, das p-Dibromjodbenzol ebensowohl in das p-Dibromjodobenzol als auch in Jodiniumverbindungen überzuführen.

Zu dem soeben besprochenen Reaktionsunvermögen des v-m-Dibromjodbenzols lassen sich mehrere Analogiefälle[1]) verzeichnen: 1. Eine Carboxylgruppe, die zwischen Orthosubstituenten gelagert ist, läßt sich nicht direkt verestern mit absolutem Alkohol und Salzsäure; bei jeder andern Stellung der Substituenten ist dies aber möglich. 2. Diorthosubstituierte Ketone sind nicht mehr zu oximieren. 3. In 2,6-Dinitrotoluol ist es nicht mehr möglich, den Wasserstoff des Methyls auf die übliche Weise durch Halogene zu substituieren usw.

Freiburg i. B., April 1905.

Über einige Derivate des p-Amidotriphenylmethans;[2])

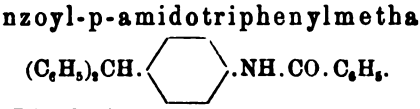
von

Carl Thomae.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

p-Amidotriphenylmethan wurde vor längerer Zeit von A. v. Baeyer und R. Löhr[3]) aus p-Nitrotriphenylmethan durch Reduktion gewonnen. Den Nitrokörper stellten A. v. Baeyer und Tschacher[4]) aus p-Nitrobenzaldehyd und Benzol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure dar. Später verbesserte Rob. Albert[5]) die Ausbeuten von p-Nitrotriphenylmethan, indem er die Kondensation bei mäßiger Wärme und in einem mit Rührwerk versehenen Gefäße verlaufen ließ.

Benzoyl-p-amidotriphenylmethan,



In einem Literkolben wurden 20 g aus Benzol kristallisiertes p-Amidotriphenylmethan mit einem Gemisch aus je

---

[1]) Holleman, Organ. Chemie (1899), S. 378.
[2]) Dissertation. Erlangen 1895.
[3]) Ber. 23, 1623 (1890). [4]) Ber. 23, 1622 (1890).
[5]) Dissertation. Erlangen 1893.

100 g Natronlauge und Wasser zusammengebracht. Das Ganze wurde auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Base vollständig geschmolzen war und als Öl auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. Nun wurde der mit einem Tuche umwickelte Kolbenhals in die eine Hand gefaßt und mit der anderen auf einmal 20 g frisch destilliertes Benzoylchlorid (Siedep. 199°) zu dem heißen Gemisch gegeben, worauf sofort kräftig umzuschütteln war.

Momentan oder nach kurzer Zeit trat heftige Reaktion ein, und bald war das entstandene Produkt zu festen Klümpchen oder dicken Brocken erstarrt. Dieselben wurden auf einem mit Glaswolle lose verstopften Trichter von der Lauge getrennt, dann fein zerrieben und mit Wasser gut gewaschen. Nachdem durch Pressen zwischen Lagen von Filtrierpapier die anhaftende Feuchtigkeit möglichst entfernt war, wurde die rohe Benzoylverbindung am Rückflußkühler in einem Gemisch von Alkohol und Benzol gelöst. Wenn selbst nach längerem Kochen noch ein Rückstand blieb, so wurde derselbe abfiltriert und konnte ohne weiteres nach dem Trocknen zur Darstellung von 3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethan verwendet werden, da durch das heiße Lösungsmittel alle Verunreinigungen entfernt waren.

Die filtrierte Lösung wurde soweit eingedampft, bis eine Probe beim Erkalten einen dicken Kristallbrei ausschied, und dann zur Kristallisation beiseite gestellt. Die Kristalle wurden zur Entfernung von wasserlöslichen Verunreinigungen mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Sie bildeten schöne Nadeln, die meistens sternförmig mit einander verbunden waren, und zeigten den Schmelzp. 198°. Der Körper löste sich in Alkohol, Benzol und Eisessig schwer und kristallisierte aus diesen Lösungsmittel.

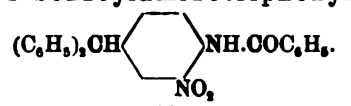
Die Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0,1249 g Substanz gaben 0,0730 g H_2O und 0,3938 g CO_2.
0,1065 g Substanz gaben 3,8 ccm N bei 22° und 743 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{21}NO$:	Gefunden:
C	85,95	85,98 %
H	5,78	6,48 „
N	3,85	3,94 „.

Die Darstellung des p-Benzoylamidotriphenylmethans gelang auch, wenn man in alkoholischer Lösung operierte. Man löste p-Amidotriphenylmethan in nicht zuviel absolutem Alkohol und gab in der Kälte Benzoylchlorid zu. Die Lösung erwärmte sich bei größeren Mengen von selbst, und nach kurzer Zeit begann die Kristallisation der Benzoylverbindung.

3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethan,



Am besten erfolgte die Nitrierung des Benzoyl-p-amidotriphenylmethans nach folgendem Verfahren:

10 g Benzoylamidotriphenylmethan wurden zu 90 g Eisessig gegeben und das Ganze auf 75° erwärmt. Dann wurde nach und nach ein Gemisch aus je 10 g roter rauchender Salpetersäure und Eisessig hinzugefügt. Durch fleißiges Schütteln und Erhalten der Temperatur auf 75° ging alles in Lösung. Beim Erkalten kristallisierte das Nitroprodukt in schön ausgebildeten kleinen, grünlichgelben Nadeln, die meistens sternförmig mit einander verbunden waren.

Aus der Mutterlauge ließ sich noch eine beträchtliche Menge Nitrokörper gewinnen, indem man zur kalten Flüssigkeit lauwarmes Wasser nach und nach hinzuspritzte und durch Umschütteln den bei jedem Zusatz entstehenden Niederschlag wieder in Lösung brachte. Dieses Verdünnen wurde so lange fortgesetzt, als sich der Niederschlag noch vollkommen klar und leicht auflöste. Dann wurde zur Kristallisation beiseite gestellt.

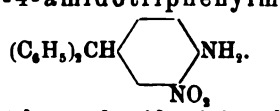
Der Körper löste sich in Eisessig, schwer in Benzol, Äther und Alkohol und krystallisierte aus letzterem Lösungsmittel besonders gut. Man durfte es nicht versäumen, die heißen Lösungen mit Tierkohle zu schütteln. Nach dem Trocknen im Toluolbade wurde der Schmelzpunkt bei 138° ermittelt.

0,0984 g Substanz gaben 6,4 ccm N bei 23° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_3$:	Gefunden:
N	6,86	7,17 %.

Durch Reduktion von 3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethan mit Zinn und Salzsäure entstand eine später als Anhydro-3-amido-4-benzoylamidotriphenylmethan beschriebene Benzimidazolverbindung. Die Bildung derselben bewies, daß die Nitrogruppe in Orthostellung zum Benzoylamidokomplex getreten war.

3-Nitro-4-amidotriphenylmethan,



12,5 g 3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethan wurden in Alkohol suspendiert und dann mit 2 g alkoholischem Ätzkali erwärmt. Sehr schnell ging alles in Lösung, und die Flüssigkeit nahm eine dunkelrote Farbe an. Nun wurde auf dem Wasserbad so weit eingeengt, bis eine Ausscheidung von Kristallen

erfolgte. Diese bestanden aus benzoesaurem Kali, was folgendermaßen nachgewiesen wurde: Die trockne Kristallmasse wurde in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung filtriert. Auf Zusatz von konz. Salzsäure fiel ein dicker weißer Brei aus, der sich in kochendem Wasser löste. Die mit Tierkohle behandelte Lösung schied beim Erkalten große blättrige Kristalle ab, welche nach nochmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt der Benzoesäure (121°) zeigten.

Die Flüssigkeit wurde durch starkes Abkühlen möglichst vollständig vom Kaliumbenzoat befreit und dann auf der Saugpumpe filtriert. Das Filtrat wurde in ein Becherglas gegeben und so lange mit kaltem Wasser nach und nach versetzt, als sich der jedesmal entstehende Niederschlag noch leicht und klar auflöste. Da sich das Nitroamidoprodukt anfänglich amorph abschied, so versuchte ich, durch Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstab Kristallisation herbeizuführen, was auch gelang; ein Zusatz von etwas kristallisierter Substanz erwies sich späterhin als sehr vorteilhaft. Nach einigem Stehen der Flüssigkeit bildeten sich prächtige, blättchenförmige Kristalle von goldgelber Farbe. Dieselben ließ ich trocken werden, verrieb sie, um etwa noch vorhandenes Kaliumbenzoat zu entfernen, mit Wasser und saugte letzteres ab. Dann wurde in Alkohol gelöst, wie vorher Wasser zugegeben und umkristallisiert.

Die reinen Kristalle wurden zur Analyse im Vakuum getrocknet, nachdem sie vorher gepulvert worden waren.

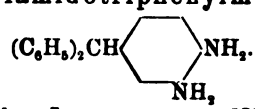
0,2208 g Substanz gaben 18,1 ccm N bei 15° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
N	9,21	9,35 %.

Der Schmelzpunkt wurde bei 98° ermittelt. In Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und andern organischen Lösungsmitteln war der Körper sehr leicht löslich.

Die alkoholische Lösung von 3-Nitro-4-amidotriphenylmethan färbte sich durch konz. Salzsäure dunkelrot; diese Färbung verschwand auf Zusatz von viel Wasser wieder, und es trat eine Fällung gelber Flocken ein.

3,4-Diamidotriphenylmethan,



Eine alkoholische Lösung von 3-Nitro-4-amidotriphenylmethan wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit Zinn und Salzsäure erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs dunkelrot bis fast schwarz, hellte sich jedoch durch längeres Erwärmen und öfteren Zusatz von frischem Zinn und Salzsäure wieder auf. Nach vollständiger Entfärbung wurde filtriert und der Alkohol möglichst verjagt. Dann wurde viel

Wasser zugesetzt, wodurch ein Zinndoppelsalz ausgefällt wurde. Dasselbe war manchmal sehr schön kristallisiert (Blättchen oder derbe Nadeln), meistens jedoch fiel es als gelbliches, dickes Öl aus, das bald, besonders nach Reiben mit einem Glasstab, kristallinisch wurde. Es war in heißer verdünnter Salzsäure löslich.

Dieses Doppelsalz wurde in kochende Natronlauge eingetragen. Unter schwachem Zischen zerlegte es sich, und die Base wurde abgeschieden. Sie schwamm als Öl oben auf der Lauge und erstarrte nach dem Erkalten zu einer festen Masse. Das Rohprodukt wurde in heißem Benzol gelöst, die Lösung filtriert und nach dem Erkalten mit Kaliumkarbonat getrocknet. Dann wurde verdunsten lassen und die zurückbleibende Kristallmasse aus wenig Benzol umkristallisiert. Die Kristalle hatten Ähnlichkeit mit denjenigen von p-Amidotriphenylmethan, nur waren sie kleiner.

3, 4-Diamidotriphenylmethan löste sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, sehr schwer in Ligroin. Es zeigte, aus Benzol kristallisiert, den Schmelzp. 71°—72° und enthielt dann ein Molekül Kristallbenzol, was sowohl aus der Analyse, als auch aus der Bestimmung des Verlustes beim Trocknen hervorging. Die isomere Verbindung $CH(C_6H_4NH_2)_2C_6H_5 + C_6H_6$, welche die beiden Amidogruppen auf verschiedene Phenylkerne verteilt enthält, schmilzt bei 106°.

0,2907 g Substanz gaben 0,1784 g H_2O und 0,9071 g CO_2.
0,1999 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 22° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$:	Gefunden:
C	85,23	85,10 %
H	6,82	6,82 „
N	7,95	8,09 „.

0,1922 g Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 22,32 % am Gewicht, während die Theorie einen Verlust von 22,16 % fordert.

3, 4-Diamidotriphenylmethan löste sich leicht in verdünnten Säuren, nicht in konz. Salzsäure. Aus den heißen angesäuertwäßrigen Lösungen kristallisierten die Salze beim Erkalten aus, besonders schön das salzsaure, und zwar stets in Form von zwei langen Nadeln, welche zu einem schiefen Kreuz verbunden waren. Bei wiederholtem Umkristallisieren schien jedoch eine teilweise Zersetzung einzutreten, indem neben den Kristallen sich noch ein rotes, amorphes Pulver abschied.

Von Reaktionen, welche die Base zeigte, seien folgende erwähnt: Eine konzentrierte, wäßrige Eisenchloridlösung gab mit einer angesäuertwäßrigen Lösung von 3, 4-Diamidotriphenylmethan einen rotbraunen Niederschlag, mit einer alkoholischen jedoch nur eine rotbraune Färbung. — Zusatz von Natriumnitritlösung fällte aus der angesäuerten wäßrigen Lösung, welche gut abgekühlt war, einen Niederschlag aus, der im ersten Moment der Bildung gelblich war, jedoch sofort die Farbe änderte

und weiß wurde. Derselbe kristallisierte aus Benzol. Da m-Diamine mit salpetriger Säure gelbbraune Farbstoffe liefern, so dürfte die Bildung dieser Azimidoverbindung als stützender Beweis für die benachbarte Stellung der beiden Amidogruppen gelten. Dasselbe gilt von der erwähnten Eisenchlorid- und der folgenden Reaktion:

In ein Reagensglas wurde eine trockne Mischung aus Base im Überschuß und Benzoïn gegeben und im Ölbad auf 200° erhitzt.

Es entstand eine gelbbraune Schmelze, welche in Alkohol gelöst wurde. Setzte man Äther hinzu, so nahm die gelbe Lösung eine schöne gelbgrüne Fluorescenz an. Diese Tatsache deutete darauf hin, daß sich ein Dihydrochinoxalin gebildet hatte.

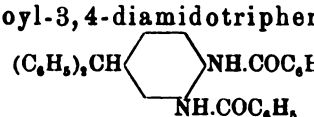
Durch Chloranil wurde in einer alkoholischen Lösung von 3, 4-Diamidotriphenylmethan selbst bei starker Verdünnung eine dunkelrote Färbung, welche durch konz. Salzsäure noch intensiver wurde, hervorgerufen.

Gab man zu einer alkoholischen Lösung der Base Chlorwasser, so entstand zuerst eine bräunliche oder rötliche, auch violette Farbe und dann eine grüne, welche jedoch ebenfalls bald verschwand. Jod verursachte ähnliche Färbungen; das Grün war hier beständiger wie beim Chlor. Brom bewirkte in einer Schwefelkohlenstofflösung von 3, 4-Diamidotriphenylmethan eine rötliche Fällung.

Die Base reagierte ferner sehr leicht mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid und bildete hiermit gut kristallisierende Körper.

In die Carbinolverbindung konnte ich sie jedoch noch nicht verwandeln: ihre in verdünnten Säuren gelösten Salze veränderten sich nicht durch Schütteln mit Bleisuperoxyd, während ihr Dibenzoylprodukt in Eisessiglösung durch Chromsäure in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze zu einem Chinon oxydiert wurde.

Dibenzoyl-3, 4-diamidotriphenylmethan,



In derselben Weise wie p-Amidotriphenylmethan wurde auch 3, 4-Diamidotriphenylmethan benzoyliert, nur nahm ich auf 10 g Base etwa 15 g frisch destilliertes Benzoylchlorid.

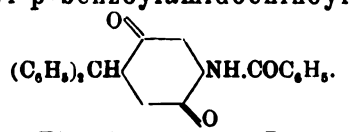
Als Lösungsmittel für die rohe Dibenzoylverbindung wurde eine Mischung von Alkohol und Benzol angewandt, woraus dieselbe gut kristallisierte. Die Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und nochmals umkristallisiert. — Dibenzoyl-3, 4-diamidotriphenylmethan zeigte den Schmelzp. 243° und war in

Benzol am leichtesten löslich, schwerer in Eisessig und sehr wenig in Alkohol und Äther. Gab man zu einem heißen Gemisch aus Alkohol und der Dibenzoylverbindung alkoholische Kalilauge und kochte, so trat bald Lösung ein. Jedenfalls wurde hierbei der Körper verseift.

0,1604 g Substanz gaben 0,4823 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.
0,1090 g Substanz gaben 5,9 ccm N bei 15° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{38}H_{26}N_2O_2$:	Gefunden:
C	82,15	81,98 %
H	5,39	5,48 „
N	5,81	6,18 „.

Diphenyl-p-benzoylamidochinoylmethan,



Eine mit 20 g Eisessig verdünnte Lösung von 4 g Chromsäure in 4 g Wasser wurde langsam zu einer heißen Lösung von 4 g Dibenzoyl-3, 4-Diamidotriphenylmethan in 100 g Eisessig, welche sich auf dem Wasserbad befand, zugetröpfelt. Nachdem das ganze Oxydationsgemisch eingetragen war, wurde noch eine halbe Stunde erwärmt. Die sodann grün gefärbte Flüssigkeit wurde heiß filtriert, abgekühlt und in Wasser gegossen. Es entstand ein Niederschlag, der nach einigem Stehen kristallinisch wurde. Derselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol kristallisiert.

Die Kristalle, welche eine goldgelbe, glänzende Farbe besaßen, bildeten stumpfe Nadeln und schmolzen bei ungefähr 163°. Der Schmelzpunkt war nicht deutlich zu beobachten, da beim Schmelzen ein Verkohlen der Substanz eintrat. — Ätzkali bewirkte selbst in einer ganz verdünnten alkoholischen Lösung der Verbindung eine schöne violette Farbenreaktion, die jedoch nicht beständig war.

In Benzol war der Körper leicht löslich, schwer dagegen in Alkohol, Äther und Ligroin; die drei letzten Lösungsmittel, von denen der Alkohol am geeignetsten war, konnten zum Umkristallisieren Verwendung finden.

Die Analyse ergab folgende Werte:
0,1454 g Substanz lieferten 0,4206 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.
0,1680 g Substanz lieferten 5,7 ccm N bei 18° und 739 mm.

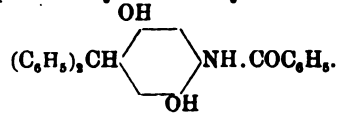
	Berechnet für $C_{26}H_{19}NO_2$:	Gefunden:
C	79,38	78,89 %
H	4,83	4,92 „
N	3,56	3,80 „.

Das wäßrige Filtrat der Chinonverbindung wurde unter Abkühlen mit Natronlauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein fester, weißlicher Rückstand, welcher aus heißem Wasser

kristallisiert wurde; eine geringe Menge ölig-schmieriger Verunreinigung war durch Filtrieren zu beseitigen. Die Kristalle zeigten nach dem Trocknen den Schmelzp. 127°—128° und waren stickstoffhaltig. Sie wurden als Benzamid (Schmelzp. 128°) identifiziert.

Diese Tatsache, die Abspaltung von Benzamid und Bildung eines Chinons bei der Oxydation eines Dibenzoylorthodiamins, hatte mich veranlaßt, auch eine andere derartige Verbindung in gleicher Weise zu behandeln und zwar das Dibenzoylorthophenylendiamin. Auch hier konnte Benzamid isoliert werden. Ob aber nebenher Chinonbildung eingetreten war, oder Benzamid nur als Zersetzungsprodukt auftrat, habe ich noch nicht entschieden.

Diphenyl-p-benzoylamidohydrochinoylmethan,



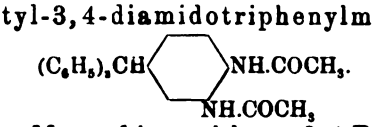
Diphenyl-p-benzoylamidochinoylmethan wurde in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit wäßriger, frisch bereiteter schwefliger Säure versetzt und auf dem Wasserbad unter fortwährendem Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure so lange erwärmt, bis fast Entfärbung eingetreten war. Nun wurde zur Kristallisation beiseite gestellt. Die farblosen Kristalle, stumpfe Nadeln, wurden abfiltriert und mit verdünntem Alkohol gewaschen.

Dieselben trocknete ich bei 110° und brachte sie ohne weiteres zur Analyse.

Der Schmelzpunkt lag bei ungefähr 230°; er konnte wegen Verkohlens der Substanz nur annähernd bestimmt werden. — Diphenyl-p-benzoylamidohydrochinoylmethan reduzierte sowohl in fester Form, als auch in aldehydfreiem Alkohol gelöst, wäßrige amoniakalische Silberlösung beim Kochen.

	Berechnet für $C_{26}H_{21}NO_3$:	Gefunden:
C	78,72	78,98 %
H	5,45	5,31 „
N	3,85	3,54 „.

Diacetyl-3,4-diamidotriphenylmethan,



Eine größere Menge fein zerriebenes 3,4-Diamidotriphenylmethan wurde auf einmal in Essigsäureanhydrid, welches sich in einer Porzellanschale befand, eingetragen. Unter freiwilliger Erwärmung trat meistens sofort Lösung der Base ein; manchmal mußte jedoch noch Wärme zugeführt werden, was durch Einsetzen des Gefäßes in ein Wasserbad geschah. — Beim

Erkalten kristallisierte der neue Körper aus und wurde durch Auswaschen mit Alkohol von dem anhaftenden Essigsäureanhydrid befreit.

Er löste sich am leichtesten in Eisessig, schwer in Alkohol und nur wenig in Äther und Benzol. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildete er große derbe Kristalle. Dieselben zeigten im reinen Zustande den Schmelzp. 226°.

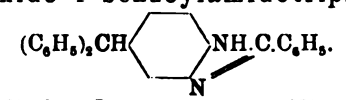
1. 0,1981 g Substanz gaben 0,1122 g H_2O und 0,5561 g CO_2.
2. 0,2018 g Substanz gaben 0,5709 g CO_2.

0,1464 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 17° und 738 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	77,09	76,58	77,15 %.
H	6,14	6,28	
N	7,82	7,84	

Man konnte, um diesen Körper darzustellen, auch in alkoholischer Lösung arbeiten, wobei das in Alkohol schwerlösliche Diacetylprodukt sehr bald auskristallisierte.

Anhydro-3-amido-4-benzoylamidotriphenylmethan,



Eine alkoholische Lösung von 3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethan wurde mit Zinn und konz. Salzsäure am Rückflußkühler auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Nun wurde vom überschüssigen Zinn abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegossen. Die Mischung blieb etwa eine Viertelstunde stehen, um den Niederschlag kristallinisch werden zu lassen. Dann wurde mit einem Glasstab schnell umgerührt, wodurch sich der neue Körper leicht von der Flüssigkeit trennte. Derselbe wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Nun löste ich in wenig heißem Alkohol, fügte etwas konz. Salzsäure und so viel heißes Wasser hinzu, daß die Flüssigkeit noch klar blieb. Sehr bald begann die Kristallisation, und schöne glänzende Blättchen oder derbe Nadeln, die sich als Zinndoppelsalz erwiesen, schieden sich ab.

Um dieselben zu entzinnen, wurde in ihre heiße, mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Nach ganz kurzer Zeit war die Zerlegung eine vollständige, und nun mußte möglichst schnell von dem ausgeschiedenen Schwefelzinn abfiltriert werden, da sehr bald die Kristallisation des salzsauren Salzes erfolgte. Aus demselben wurde in alkoholischer Lösung durch Ätzkali die Base eliminiert, welche durch Eingießen der Flüssigkeit in Wasser sich abschied. Sehr häufig trat hierbei der Fall ein, daß sich der Niederschlag nicht von der Flüssigkeit trennen wollte,

sondern emulsionsartig darin verteilt blieb. Diesem Übelstande konnte durch Reiben der Gefäßwandung mit einem Glasstab leicht abgeholfen werden.

Die Base wurde abfiltriert und ausgewaschen, an der Luft getrocknet und aus wenig Benzol kristallisiert. Die Kristalle, im Vakuum getrocknet, erweichten bei 115°—120°, schmolzen jedoch erst bei 205°. Das Erweichen rührte davon her, daß bei der angegebenen Temperatur Kristallbenzol sich verflüchtigte. Vollständig konnte dasselbe erst durch Schmelzen der Substanz vertrieben werden. — Der Gehalt an Kristallbenzol betrug ein Molekül. Anhydro-3-amido-4-benzoylamidotriphenylmethan löste sich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und andern organischen Lösungsmitteln.

0,2032 g Substanz gaben 0,1066 g H_2O und 0,6549 g CO_2.
0,1883 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 23° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2 + C_6H_6$:	Gefunden:
C	87,67	87,89 %
H	5,94	5,88 „
N	6,39	6,67 „.

0,1558 g Substanz verloren beim Schmelzen 17,90 %; theoretisch berechnet, mußte die Verbindung 17,80 % abgeben.

Die Anhydrobase bildete ein gelbrotes, schönes Chromat, wenn man sie in Eisessig löste und heiß eine wäßrige, konz. Lösung von Kaliumbichromat zufügte. Dasselbe ließ sich durch Auflösen in Eisessig und Verdünnen der Flüssigkeit mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung umkristallisieren.

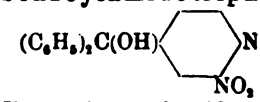
Beim Glühen des Chromats hinterblieb grünes Chromoxyd, und aus seiner heißen Lösung in verdünnter Essigsäure wurde durch Bleiacetat hellgelbes Bleichromat gefällt.

Ferner wurde ein Platindoppelsalz dargestellt. Dasselbe war leicht zu erhalten, wenn man eine heiße alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit einer ebenfalls heißen alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzte. Fast sofort schied sich das Doppelsalz in rhombischen, dicken Täfelchen aus. Es besaß im trocknen Zustande eine bräunlich-gelbe Farbe und konnte aus absolutem Alkohol, dem man einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt hatte, umkristallisiert werden. In reinem Alkohol war es ganz unlöslich. — Zur Analyse wurde das Platindoppelsalz nicht umkristallisiert; die Kristalle, welche ich bei der Darstellung erhielt, waren gleich so schön ausgebildet, daß ein Zweifel an ihrer Reinheit nicht bestehen konnte. Das Salz wurde also nur mit Alkohol so lange ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos ablief, und dann im Xylolbad gut getrocknet.

0,2601 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0436 g Pt.
0,2367 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 11° und 741 mm.

	Berechnet für $(C_{26}H_{21}N_2Cl)_2Pt$:	Gefunden:
Pt	17,20	16,76 %
N	4,95	4,95 „.

3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethancarbinol,



2,5 g 3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethan wurden in wenig heißem Eisessig gelöst, und diese Flüssigkeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierzu ließ ich langsam eine Lösung von 1,5 g Chromsäure in Eisessig tropfen.

Nachdem die ganze Menge des Oxydationsmittels, das sofort reduziert wurde, eingetragen war, kochte ich noch zwei Stunden lang und goß dann den Kolbeninhalt in Wasser. Es entstand ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. — Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildete das Produkt prächtige lange und sehr leichte Nadeln von hellgelber Farbe, welche nach dem Trocknen bei 110° den Schmelzp. 169° zeigten. — Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie bei 3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethan.

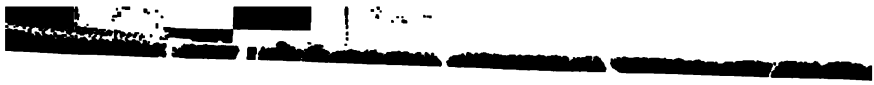
0,2214 g Substanz gaben 0,1012 g H_2O und 0,5986 g CO_2.
0,1315 g Substanz gaben 8,3 ccm N bei 23° und 739 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_4$:	Gefunden:
C	73,59	73,71 %
H	4,74	5,05 „
N	6,60	6,91 „.

Bei einem Versuch, 3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethancarbinol in analoger Weise und denselben Mengenverhältnissen wie 3-Nitro-4-benzoylamidotriphenylmethan zu verseifen, wurde ein neuer Körper erhalten, wahrscheinlich 3-Nitro-4-amidotriphenylmethancarbinol. Dieser konnte jedoch nicht sofort in kristallisierter Form erhalten werden, sondern fiel auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung ölförmig aus oder blieb beim Verdunsten der letzteren als dickes gelbes Öl zurück. Nach tagelangem Stehen an einem kühlen Ort oder durch Einsetzen des Gefäßes in eine Kältemischung erstarrte das Produkt und wurde jetzt in der nämlichen Weise wie Nitroamidotriphenylmethan kristallisiert

Das Produkt bildete goldgelbe, oft derbe Blättchen, welche in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich waren und den Schmelzp. 129° zeigten. Mit konz. Salzsäure trat in der alkoholischen Lösung des Körpers eine blutrote Farbenreaktion ein. Diese verschwand, wie bei 3-Nitro-4-amidotriphenylmethan, auf Zusatz von viel Wasser.

Herrn Prof. Dr. Otto Fischer sage ich für die Erteilung des Themas vorstehender Arbeit und für die mir gegebenen wertvollen Ratschläge meinen tiefgefühltesten Dank.



RETURN TO → **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 | 2 | 3
7 DAYS

4 | 5 | 6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036732191

QD1
J55
v.179

183890